ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN • K. F. BONHOEFFER • G. JOOS • K. L. WOLF

ABTEILUNG A:

CHEMISCHE THERMODYNAMIK • KINETIK
ELEKTROCHEMIE • EIGENSCHAFTSLEHRE



187. BAND HEFT 1 JULI 1940

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT
BECKER & ERLER KOM.-GES. LEIPZIG

Der Bezugspreis beträgt pro Band RM. 26.80

Printed in Germany

Inhalt.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

W. Noddack und *Chl. Kopp*, Untersuchungen über die Assimilation der Kohlensäure durch die grünen Pflanzen. IV. Assimilation und Temperatur. (Mit 6 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 11. 6. 40.)

K. L. Wolf und *K. Merkel*, Über Halbacetalbildung. (Mit 6 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 18. 6. 40.)

J. Zirkler, Versuche mit dem radioaktiven Thalliumisotop *ThC''*. (Eingegangen am 20. 6. 40.)

J. Stauff, Keimbildungsgeschwindigkeit von übersättigten Lösungen als Mittel zur Bestimmung von Lösungszuständen. 1. Teil: Lösungen von $KClO_3$. (Mit 4 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 18. 6. 40.)

J. Stauff, Keimbildungsgeschwindigkeit von übersättigten Lösungen als Mittel zur Bestimmung von Lösungszuständen. 2. Teil: Lösungen von Paraffinkettensalzen. (Mit 4 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 18. 6. 40.)

Irene Lütgert und *Erich Schröer*, Die Kinetik des thermischen Oxalsäurezerfalls in Lösung. (Mit 3 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 24. 6. 40.)

Gerhart Jander, Über hochmolekulare, anorganische Verbindungen vom Typus der Heteropolysäuren, Metawolframsäure und Phosphorwolframsäure, ihre Struktur, Eigenschaften und Bildungsweise. (Mit 4 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 5. 7. 40.)

H. Dunken, Eine einfache Ableitung der LANGMUIRschen Adsorptionsisotherme. (Eingegangen am 6. 7. 40.)

Walter Hückel und *Irmgard Schneider*, Dielektrische Polarisation und Assoziation von alicyclischen Alkoholen. (Mit 9 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 8. 7. 40.)

Adelheid Kofler, Thermische Analyse im heizbaren Mikroskop. (Mit 2 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 8. 7. 40.)

Abbildung feinster Einzelteilchen, insbesondere von Molekülen, mit dem Universal-Elektronenmikroskop.

Von

Manfred von Ardenne.

(Mit 8 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 28. 5. 40.)

Bei dem augenblicklichen Stande der Elektronen-Übermikroskopie sind Metallpartikel bis herab zu 10 bis 15 Å Durchmesser wahrnehmbar, während runde Einzelteilchen organischer Substanzen infolge der Kontrastverhältnisse bei Lagerung auf Objektträgerfolie in günstigsten Fällen nur bis herab zu Durchmessern von etwa 40 Å erkennbar sein dürften. Die elektronenoptischen Verhältnisse, die für den Kontrast bei der Abbildung feinster Teilchen auf Folien maßgebend sind, werden besprochen. Elektronenbilder von Bentonitblättchen sowie von feinsten Metallpartikeln und Hämocyanin-, Edestin- und Glykogenmolekülen auf Folien veranschaulichen die durch Kontrastverhältnisse und Mikroskopauflösungsvermögen gezogenen Grenzen der Wahrnehmbarkeit feinster Einzelteilchen.

Einleitung.

Die elektronenmikroskopische Abbildung feinster Einzelteilchen hat für viele chemische Aufgabenstellungen sehr große Bedeutung. Nicht nur Größe und Form der Teilchen wird bei hinreichendem Auflösungsvermögen des Elektronenmikroskopes bestimmbar, sondern auf dem meist großen Gesichtsfeld läßt sich ein ziemlich genauer Überblick über die statistische Verteilung der Größen und eventuell auch der Formen, sowie über das Vorhandensein und mittlere Abmessungen von Aggregaten der Einzelteilchen gewinnen. Bei solchen hochmolekularen Verbindungen, wo keine der Molekülabmessungen auf Werte herabgeht, die dem Auflösungsvermögen des Elektronenmikroskopes nahekommen, wird weiterhin eine Molekulargewichtsabschätzung aus Molekülvolumen und der Dichte der kompakten Substanz möglich. Gegenüber den bekannten Verfahren zur Molekulargewichtsbestimmung hat das elektronenmikroskopische Vorgehen den Vorteil, daß zufällig vorhandene Aggregate als solche erkannt werden und daher keinen Einfluß auf das Abschätzungsergebnis haben können. Schon bei dem heute gegebenen Auflösungsvermögen von etwa 30 Å verdient der angedeutete Weg zur Molekulargewichtsabschätzung bei Molekulargewichten über $3 \cdot 10^5$ und runder Teilchenform Interesse. Mit weiterem Fortschreiten

des Auflösungsvermögens dürfte dieses Verfahren immer größere Bedeutung gewinnen.

Ort, räumliche Verteilung und zum Teil auch Größenunterschiede sind im Hellfeldbild auch von solchen Teilchen feststellbar (insbesondere unter Zuhilfenahme der Kontrastunterschiede bei der Abbildung von Metallpartikeln hoher und gleicher Dichte), deren Abmessungen noch etwas unterhalb des Mikroskopauflösungsvermögens liegen. Praktisch ist nach den bisher vorliegenden Erfahrungen[1]) noch die Existenz von solchen Teilchen wahrnehmbar, deren Abmessungen auf $^1/_2$ bis $^1/_3$ des Mikroskopauflösungsvermögens heruntergehen.

Ergebnisse bei Substanzen hoher Dichte.

Ein Elektronenbild[2]) mit Metallsalzteilchen, deren Durchmesser zum Teil zu etwa 10 Å abgeschätzt werden kann und das ebenso wie die weiteren in dieser Mitteilung gebrachten Aufnahmen mit dem

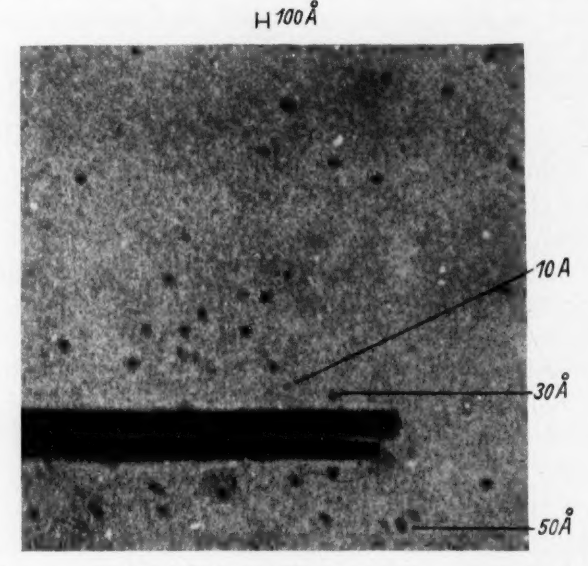


Abb. 1. Stark vergrößertes Elektronenbild mit nur aus wenigen Atomen aufgebauten Metallteilchen von bis herab zu etwa 10 Å Durchmesser.

[1]) Vgl auch B. v. Borries und G. A. Kausche, Übermikroskopische Bestimmung der Form und Größenverteilung von Goldkolloiden. Kolloid-Z. **90** (1940), H. 2, S. 132, insbesondere S. 140 letzter Absatz. [2]) M. v. Ardenne, Über ein Universal-Elektronenmikroskop für Hellfeld-, Dunkelfeld- und Stereobildbetrieb. Z. Physik **115** (1940) H. 5/6, S. 339.

Universal-Elektronenmikroskop[1]) gewonnen worden ist, zeigt Abb. 1. Zum Vergleich mit dieser hoch vergrößerten und mit höchster Schärfe erhaltenen Abbildung zeigt Abb. 2 feinste Goldteilchen auf Kollodiumfolie, wobei der Teilchendurchmesser gerade etwa gleich

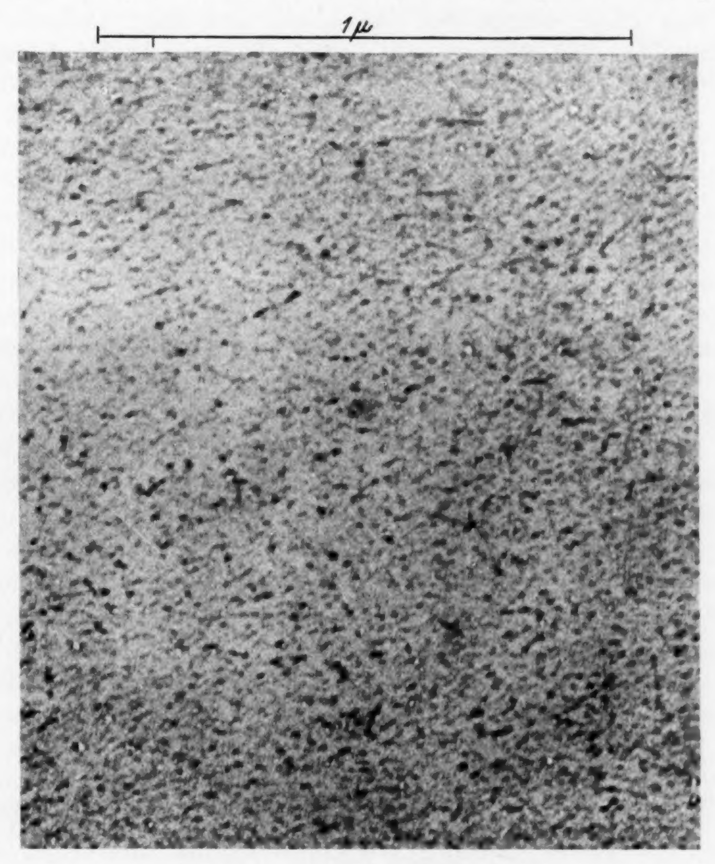


Abb. 2. Kolloides Gold (Au_p) mit nach der Keimmethode bestimmter Einzelteilchengröße von 30 Å (Präparat D. BEISCHER).

dem Auflösungsvermögen des Mikroskopes gegeben war. Hier heben sich die einzelnen Teilchen bereits mit großer Deutlichkeit von dem Untergrunde ab. Die Größe der Goldteilchen wurde hier unmittelbar nach dem Keimwachstumsverfahren von ZSIGMONDY aus der ultramikroskopisch bestimmten Zahl der Goldkeime und der Goldkonzen-

1) M. v. ARDENNE, loc. cit.

tration ermittelt, und zwar zu einer durchschnittlichen Teilchengröße von 30 Å. Kolloidchemisch interessant ist die außerordentliche Gleichmäßigkeit dieses Präparates, das durch Reduktion von Goldchlorid mit Phosphor erhalten wurde.

Den stark vergrößerten Ausschnitt aus einer anderen, mit stärkerer Verdünnung gewonnenen Aufnahme von höchst dispersem

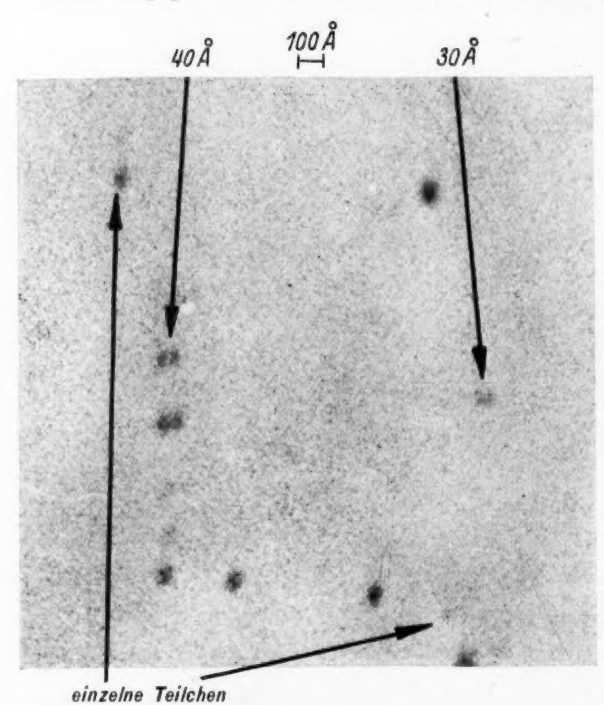


Abb. 3. Stark vergrößerter Ausschnitt aus einer Aufnahme von höchst dispersem Gold zur Bestimmung des Auflösungsvermögens mit mehreren dicht benachbarten feinsten Teilchen.

Gold zur Bestimmung des Auflösungsvermögens zeigt Abb. 3. Aus dem Abstand der Teilchenmitten des engsten gerade noch getrennt wahrgenommenen Partikelpaares folgt für diese mit guter Mikroskopzentrierung hergestellte Aufnahme ein Auflösungsvermögen von 30 Å. Selbst bei großem Gesichtsfeld, günstiger Substanzkonzentration und Aufnahmen von höchst dispersem Metallkolloid ist es nicht einfach, solche Bildstellen zu finden, wo zufällig zwei Teilchen mit Durchmessern vom Betrage des Auflösungsvermögens oder besser

noch etwas kleineren Werten im Mittelpunktsabstand nebeneinander liegen, der gerade dem Auflösungsvermögen der Aufnahme entspricht.

Während bei metallischen Partikeln die Wahrnehmbarkeit fast nur von dem Wert des Mikroskopauflösungsvermögens abhängt, gewinnen bei Substanzen geringerer Dichte die Kontrastverhältnisse entscheidenden Einfluß auf die Teilchenerkennbarkeit. Gerade bei der Abbildung voneinander isolierter Einzelteilchen ist man gezwungen, diese auf eine für Elektronen möglichst durchlässige Unterlage zu bringen. Die im Hinblick auf die Zerreißfestigkeit zulässige kleinste Dicke sowie die Dichte der als Objektträger in der Regel benutzten Kollodiumfolien besitzen solche Werte, daß für die übliche Voltgeschwindigkeit der Elektronenmikroskopie (60 bis 80 kV) die räumliche Elektronenstreuung in der Trägerfolie wesentlich größere Werte annimmt, als dem Öffnungswinkel der beleuchtenden Elektronenstrahlung entspricht. Die Dunkelfeldmethode, die sonst vorzüglich geeignet wäre, um die Kontrastverhältnisse um Größenordnungen zu verbessern, kommt daher unter den angegebenen Verhältnissen nicht in Frage. Welche Bedeutung die Kontrastverhältnisse für die Wahrnehmbarkeit feinster Objektschichten haben können, mag die Aufnahme einer Randpartie von amerikanischem Bentonit (Wyoming) mit glimmerartigen Blättchen in Abb. 4[1]) erläutern. Die Blättchen sind hier teilweise senkrecht zur Blickrichtung und teilweise nahezu parallel zu ihr orientiert. Obwohl hier eine Trägerfolie völlig vermieden ist (die Substanz liegt frei am Rande der Bohrung der Objektträgerblende) und obwohl eine Anodenspannung von nur 60 kV in Verbindung mit einem reellen Öffnungsverhältnis von $5 \cdot 10^{-3}$ angewendet ist und obwohl weiterhin eine Überbelichtung der Aufnahme nicht gegeben und auf besonders harte Kopierung Wert gelegt worden war, heben sich die Bentonitblättchen an der mit *A* gekennzeichneten Stelle nur noch sehr schwach vom Untergrunde ab. An der Stelle *B* ist eine größere Blättchendicke wie bei *A* gegeben. Wie ein Kontrastvergleich mit Kollodiumfilmen bekannter Dicke unter Berücksichtigung der etwa sechsmal höheren Dichte von Bentonit

---

[1]) M. v. Ardenne, K. Endell und U. Hofmann, Untersuchungen feinster Fraktionen von Bentoniten und Tonböden mit dem Universal-Elektronenmikroskop. Ber. dtsch. keram. Ges. **21** (1940) im Druck.

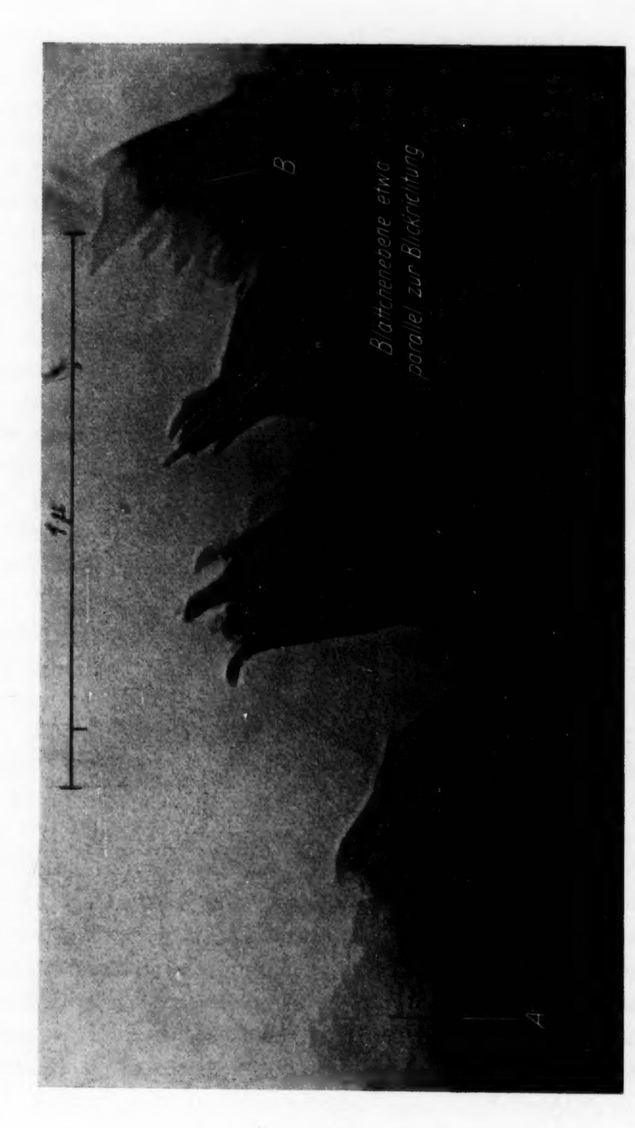


Abb. 4. Frei in den Strahlengang hineinragende Randpartie von amerikanischem Bentonit mit feinsten, an der Grenze der Wahrnehmbarkeit liegenden, zum Teil nur etwa 1 mμ dicken Blättchen. An der mit *A* gekennzeichneten Stelle wird zum erstenmal ein einzelnes Elementarschichtpaket sichtbar (Präparat K. Endell).

abzuschätzen[1]) gestattet, beträgt die Blättchendicke bei *A* nur etwa 1 mμ; das wäre die Dicke einer Elementarschicht dieser Substanz.

Der experimentelle Befund bei der Bentonitaufnahme und die weiter unten gebrachten Ergebnisse bei der Abbildung größerer organischer Moleküle auf Folien lassen ein näheres Eingehen auf die Kontrastverhältnisse beim Elektronenmikroskop nützlich erscheinen.

Die Kontrastverhältnisse.

Die Bildkontraste beim normalen Elektronenmikroskop entstehen durch unterschiedliche räumliche Elektronenstreuung im Objekt in Verbindung mit nachfolgender Ausblendung an der Aperturblende des Mikroskopobjektives. Eine schematische Skizze hierzu, der die Annahme paralleler Beleuchtungsstrahlung zugrunde liegt, ist in Abb. 5 oben gebracht[2]). Wie an Hand der Skizze unmittelbar einzusehen ist, wird eine wirksame Steuerung der Kontraste nur dann gelingen, wenn der dem stärker streuenden Objektteil zugeordnete Winkel der wahrscheinlichsten Streuung größer ist als der dem Objektivöffnungsverhältnis entsprechende Winkel. Aus der vorstehenden Forderung resultiert ein größtes zulässiges Öffnungsverhältnis für bestimmte Daten des Objektes und einen bestimmten Wert der Beschleunigungsspannung. Unter der vereinfachenden Annahme der Vielfachstreuung und des Parallelfalles (Begriffe nach P. LENARD) gelangt man zu der Darstellung der Abb. 5. Diese Darstellung wurde experimentell mit einem Öffnungsverhältnis von $5 \cdot 10^{-3}$ und mit einer Beschleunigungsspannung von 60 kV kontrolliert. Dabei zeigte sich, daß nicht schon mit Abszissenwerten von 10^{-6}, sondern erst mit Werten von 10^{-5} Löcher in Kollodiumhäuten

[1]) In diesem Zusammenhang sei ausdrücklich darauf hingewiesen, daß eigentlich Dickenabschätzungen aus Kontrastwerten im Elektronenbilde nur bei nichtkristallinen Objekten zulässig sind. Bei der Abbildung von Substanzen mit kristallinem Aufbau ergeben sich durch Reflektion der Elektronen an den entsprechenden Netzebenen undefinierte Aufhellungen, die besonders in Dunkelfeldaufnahmen isoliert gesehen werden können (vgl. hierzu auch die Abb. 286 und 284 sowie den Text S. 304 unten des Buches M. v. ARDENNE, Elektronen-Übermikroskopie, Verlag Julius Springer 1940). In dem vorliegenden Fall erscheint die Abschätzung noch zulässig, weil die kristalline Substanz, wie aus der Dicke der Spitzen einiger annähernd im Profil in Abb. 4 sichtbarer Blättchen hervorgeht, nur wenige Netzebenenabstände stark ist. [2]) Eine ausführlichere Darstellung dieser Vorgänge findet sich in dem schon zitierten Buch.

deutlich wahrnehmbar wurden. Die der Darstellung zugrunde liegenden Vereinfachungen ergeben somit Ordinatenwerte, die etwa um den Faktor 3 zu groß sind. Unter Berücksichtigung dieses Korrekturfaktors folgt, daß zur Sichtbarmachung feinster Partikel auf Objektträgerfolien das Öffnungsverhältnis des Mikroskopobjektivs möglichst

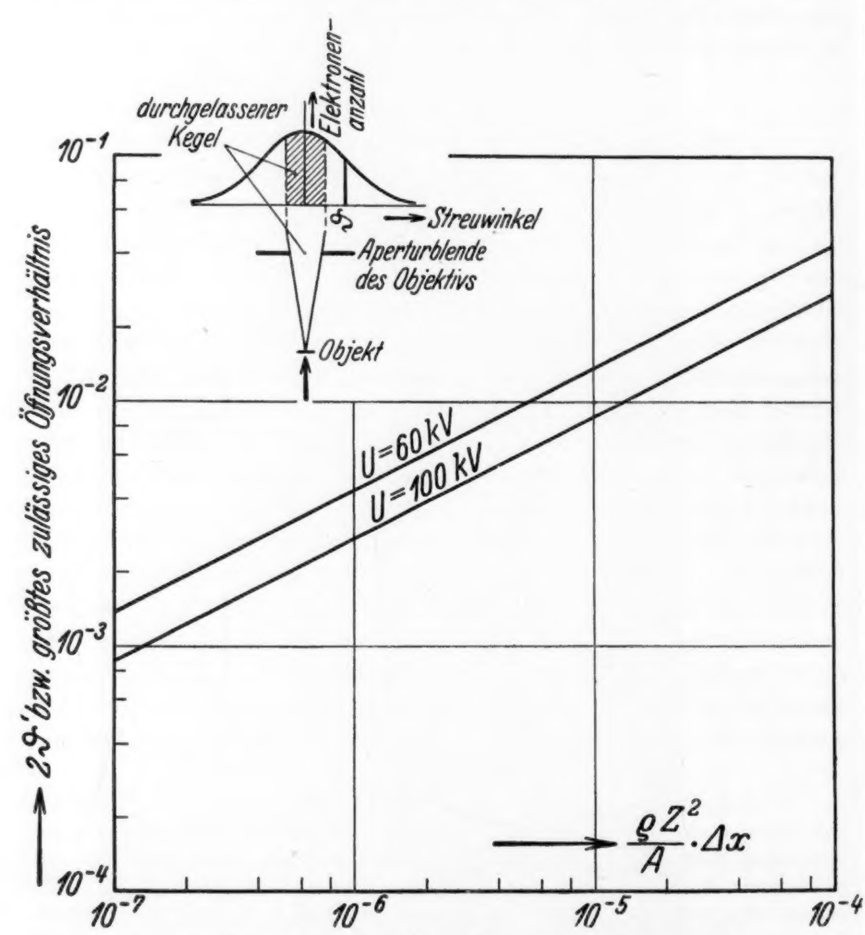


Abb. 5. Zur Abschätzung über das größte zulässige Öffnungsverhältnis des Elektronenmikroskopobjektis für ausreichende Kontraststeuerung.

$$\vartheta = \frac{8}{U}\,\frac{U+511}{U+1022}\,\frac{100}{\sqrt{10}}\sqrt{\frac{\varrho\cdot Z^2\Delta x}{A}}.$$

ϑ = Winkel der wahrscheinlichsten Streuung.
U = Beschleunigungsspannung in kV.
ϱ = Dichte.
Z = Ordnungszahl.
A = Atomgewicht.
Δx = Objektdicke in Millimeter.

nicht größer sein darf als etwa $7 \cdot 10^{-3}$ bei einer Beschleunigungsspannung von 60 kV.

Bei Arbeiten auf dem mittleren Teil der Gradationskurve photographischer Schichten entspricht das Kontrastverhältnis dem Verhältnis der die Aperturblende durchsetzenden Stromanteile. Dieser Quotientenwert hat unter den bereits besprochenen Annahmen und Vereinfachungen die Größe:

$$\frac{I_2}{I_1} = \frac{\varrho_1 \cdot \Delta x_1 \cdot Z_1^2/A_1}{\varrho_2 \cdot \Delta x_2 \cdot Z_2^2/A_2}.$$

Hierin bedeuten ϱ die mittlere Dichte, Z die mittlere Ordnungszahl, A das mittlere Atomgewicht und Δx die Schichtdicke der durchstrahlten Objektschicht. Aus dieser Beziehung geht hervor, daß das Kontrastverhältnis bei der Abbildung organischer Moleküle, deren für die Streuung maßgebende Konstantanten in der Regel nicht sehr abweichen von den Konstanten der Trägerfolien, sich sehr ungünstig gestaltet, sobald der Moleküldurchmesser kleiner als die Dicke der Objektträgerfolie wird. Unter Annahme einer Objektträgerfoliendicke von 100 Å sowie unter Voraussetzung eines gerade noch für sichere Teilchenwahrnehmbarkeit ausreichenden Kontrastwertes von $I_2/I_1 = 0{\cdot}4$ folgt, daß der Durchmesser des kleinsten wahrnehmbaren organischen Teilchens zu 40 Å anzunehmen ist. Diese Abschätzung steht in brauchbarer Übereinstimmung mit den praktischen Resultaten, auf die im folgenden eingegangen werden soll.

Ergebnisse bei Substanzen geringerer Dichte.

Das Aussehen von teilweise isolierten und teilweise etwas aggregierten Hämocyaninmolekülen auf einer Trägerfolie bringt Abb. 6. Diese Aufnahme, die zugleich die erste Elektronenaufnahme von definierten, kugligen chemischen Molekülen darstellte[1]), zeigt runde Partikel von etwa 220 Å Durchmesser. Für diesen Moleküldurchmesser ($r = 110$ Å), eine Dichte der kompakten Substanz von $\varrho = 1{\cdot}5$ und unter der Annahme, daß die Dichte im Einzelmolekül die gleiche ist wie in der kompakten Substanz, berechnet sich ein Molekulargewicht von etwa $4 \cdot 10^6$. Dieser Wert steht in leidlicher Übereinstimmung mit dem nach anderen Methoden ermittelten Molekulargewicht von $6{\cdot}7 \cdot 10^6$. Die Ausrechnung selbst geschieht nach folgender einfacher Beziehung:

$$\text{Mol.-Gew.} = \frac{\text{Teilchengewicht}}{\text{Atomgewicht } H} = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3 \cdot \varrho}{1{\cdot}7 \cdot 10^{-24}}.$$

---

[1]) M. v. Ardenne, Ergebnisse einer neuen Elektronen-Übermikroskopanlage. Naturwiss. **28** (1940) 113, H. 8.

Ein Elektronenbild von **Edestinmolekülen** (Mol.-Gew. $3{\cdot}1 \cdot 10^5$) bringt Abb. 7. Die einzelnen Moleküle dieses Eiweiß heben sich nur noch schwach von dem Untergrunde ab. Ähnliche Verhältnisse herrschen bei dem Elektronenbild Abb. 8[1]) vor, wo Moleküle und Aggregate von Glykogen photographiert sind. Das Präparat (D. Beischer) wurde hergestellt durch Lösen von Glykogen (rein) in Wasser (Verdünnung $1:10^6$). Nach osmotischen Bestimmungen von

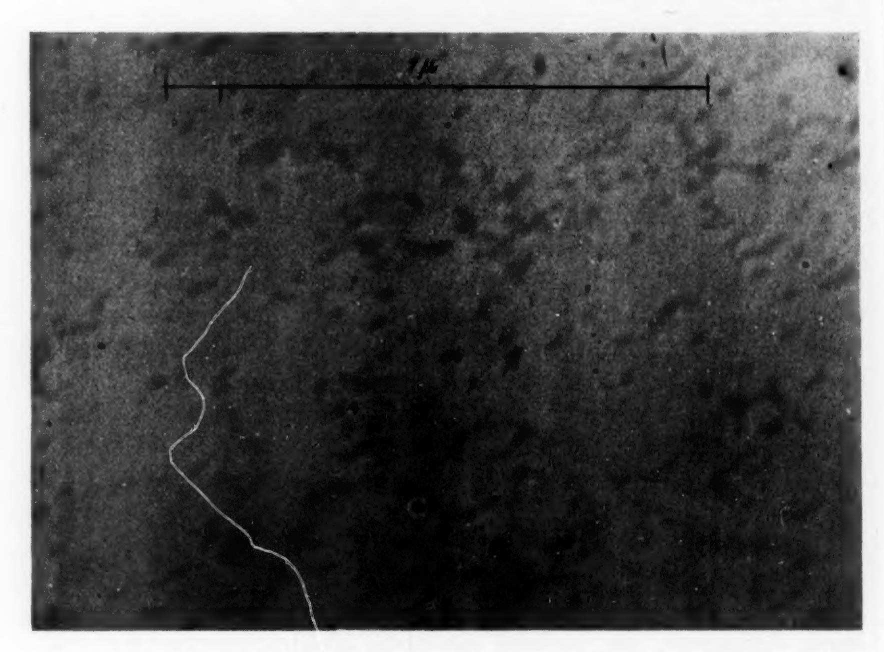


Abb. 6. Hämocyaninmoleküle (Konzentration im Tropfen 10^{-7} g/cm³ H_2O).

H. Staudinger und E. Husemann[2]) hat Glykogen bei dieser Art der Aufbereitung ein Molekulargewicht von $2{\cdot}8 \cdot 10^5$. Die Durchmesser der beiden Molekülarten wurden zu 80 Å abgeschätzt. Aus diesem Durchmesser folgt nach obiger Beziehung und für eine Dichte von 1·5 in beiden Fällen ein Molekulargewicht von $3 \cdot 10^5$, das gut mit den nach anderen Methoden bestimmten Gewichten übereinstimmt.

[1]) Bereits gezeigt im Vortrag M. v. Ardenne 8. Mai 1940 Physikalische Gesellschaft Berlin. Dieses Bild ist aus einer Aufnahmereihe über Glykogen herausgegriffen, über die D. Beischer in Kürze berichten wird. [2]) H. Staudinger und E. Husemann, Liebigs Ann. Chem. **530** (1937) 1.

Bei der Elektronenaufnahme von an der Grenze des Auflösungs- oder Erkennungsvermögens liegenden Molekülen oder Teilchen ist die Gefahr von Fehldeutungen sehr groß. Es kommt daher sehr darauf an, durch Variation der Konzentration und durch Kontrollaufnahmen eingehend zu prüfen, ob die im Bilde sichtbaren Partikel tatsächlich der zu untersuchenden Substanz angehören.

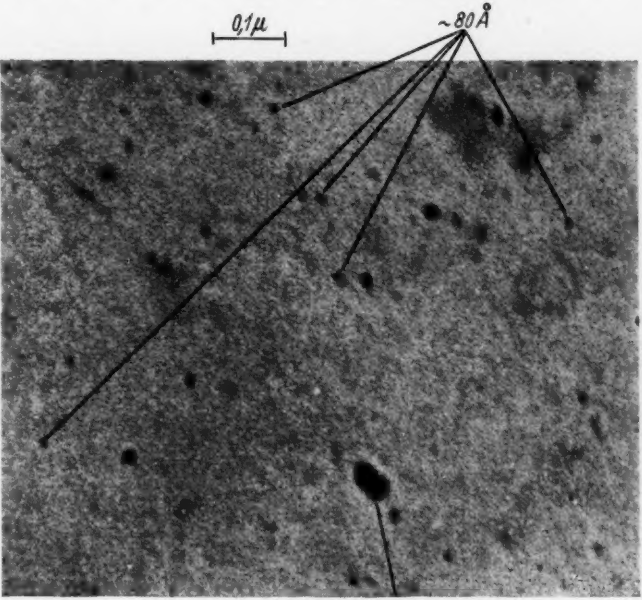


Abb. 7. Edestinmoleküle auf Kollodiumhaut (Substanzkonzentration im Tropfen 10^{-8} g/cm³ H_2O) (Präparat D. BEISCHER).

Fassen wir die im Rahmen dieser Mitteilung gebrachten experimentellen Ergebnisse zusammen, so ergibt sich, daß bei dem augenblicklichen Stande der Elektronen-Übermikroskopie Metallpartikel bis herab zu 10 bis 15 Å Durchmesser gesehen werden können, während runde Einzelteilchen organischer Substanzen infolge der Kontrastverhältnisse bei Lagerung auf Objektträgerfolien nur bis herab zu Durchmessern von etwa 40 Å (entsprechend einem Molekulargewicht von etwa $5 \cdot 10^4$) wahrnehmbar sind, solange nicht Methoden zur Umhüllung der organischen Partikel mit Metallschichten oder Metallsalzschichten zur künstlichen Erhöhung der Dichten entwickelt und angewendet werden.

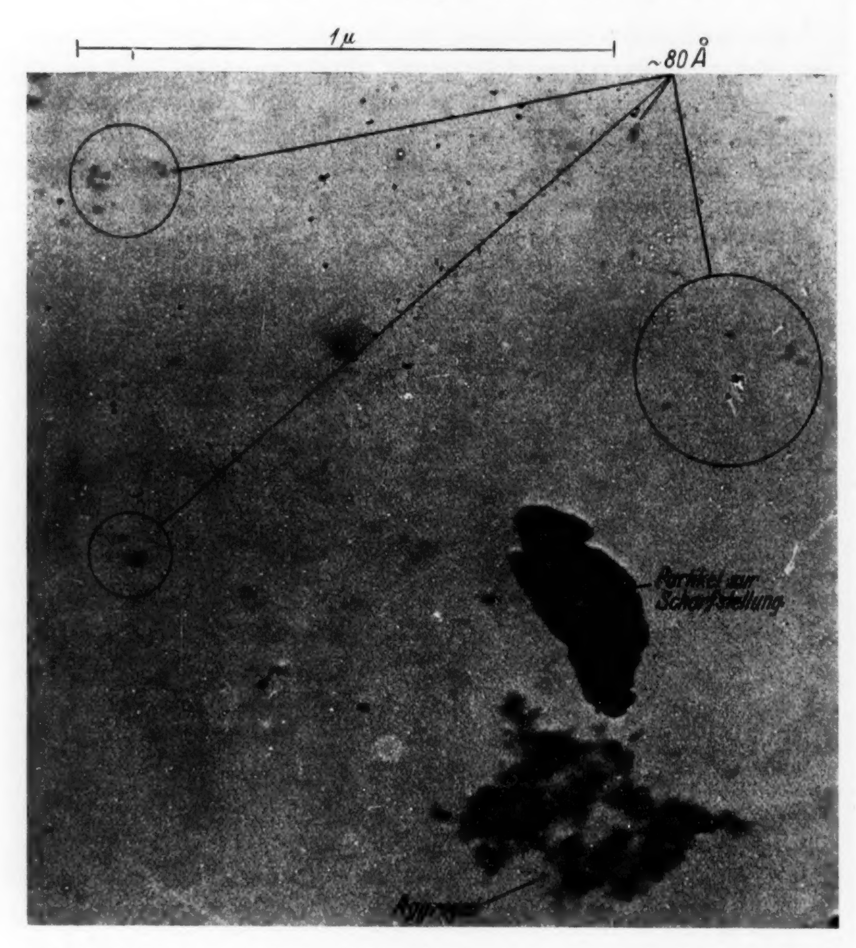


Abb. 8. Moleküle von Glykogen (Substanzkonzentration im Tropfen 10^{-6} g/cm³ H_2O) (Präparat D. BEISCHER).

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat den Bau des in dieser Mitteilung benutzten Universal-Elektronenmikroskopes durch Bereitstellung von Mitteln entscheidend gefördert. Dem Direktor des Kaiser-Wilhelm-Institutes für physikalische Chemie und Elektrochemie, Herrn Prof. THIESSEN, dankt der Verfasser für wertvolle Hinweise, sowie Herrn Dozent D. BEISCHER für seine freundliche präparative Mitarbeit.

Die Bestimmung von Molekular- und Ionengewichten gelöster Stoffe nach den Methoden der Dialyse und der freien Diffusion.

2. Mitteilung.

Von

G. Jander und **H. Spandau.**

(Unter Mitarbeit von D. Zillessen und F. Exner.)

(Mit 3 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 28. 5. 40.)

Durch Vergleich analoger Dialyse- und Diffusionsmessungen ist früher festgestellt worden, daß die Dialysiermembranen aus Cellophan und Kuprophan, die bei Dialyseversuchen zur Molekulargewichtsbestimmung bisher stets benutzt wurden, fehlerhafte Resultate liefern und aus dem Grunde ungeeignet sind, weil ihr Porendurchmesser von der gleichen Größenordnung wie derjenige der dialysierenden Teilchen, also viel zu klein ist. Es wurde vorgeschlagen, Cella-Filter mit einem mittleren Porenradius von 500 Å als Dialysiermembranen zu verwenden. Bereits damals konnte gezeigt werden, daß dann die Ergebnisse zahlreicher Dialyseversuche mit denen entsprechender Diffusionsmessungen übereinstimmten.

In der vorliegenden Arbeit wurden nun die Cella-Filter hinsichtlich ihrer Brauchbarkeit als Dialysiermembranen zum Zwecke der Molekulargewichtsbestimmung noch eingehender geprüft. Eine ungehinderte Dialyse durch Cella-Filter ist gewährleistet für Stoffe, deren Molekular- oder Ionengewicht kleiner als 5000 ist. Die Berechnung von Teilchengewichten nach der Gleichung:

$$M_1 = (\lambda_2/\lambda_1)^2 \cdot M_2,$$

ist also statthaft, wenn M_1 und M_2 unterhalb 5000 liegen.

Ferner hat sich ergeben, daß bei den Cella-Membranen die Zähigkeit der Lösung auf den Wert des Dialysekoeffizienten den gleichen Einfluß hat wie auf den des Diffusionskoeffizienten: Für ein und denselben diffundierenden oder dialysierenden Stoff ist das Produkt aus dem Wanderungskoeffizienten und der Zähigkeit eine Konstante. Infolge dieser Gesetzmäßigkeit ist es möglich, zur Berechnung von Ionengewichten auch solche Dialysekoeffizienten verschiedener Substanzen zueinander in Beziehung zu setzen, die nicht in der gleichen Fremdelektrolytlösung gemessen sind.

I. Problemstellung.

In einer früheren Arbeit[1]) haben wir die Dialysenmethode, wie sie zur Bestimmung von Molekular- und Ionengewichten gelöster Stoffe verwendet wird, hinsichtlich ihrer Grundlagen und ihres An-

[1]) G. Jander und H. Spandau, Z. physik. Chem. (A) **185** (1939) 325.

wendungsbereiches einer experimentellen Nachprüfung unterzogen. Da die Dialysenmethode als eine Abart der bekannten Diffusionsmethode aufzufassen ist, sind wir bei unserer Untersuchung so vorgegangen, daß wir die Molekülgröße verschiedener Stoffe sowohl mit Hilfe der Dialysenmethode als auch unter denselben Bedingungen nach der Diffusionsmethode bestimmt haben. Dabei hatte sich unter anderem als wichtigstes Ergebnis herausgestellt, daß die für diese Zwecke vorgeschlagenen Dialysiermembranen aus Cellophan und Kuprophan[1]) insofern ungeeignet sind, als die Dialysekoeffizienten verschiedener Stoffe ihren Diffusionskoeffizienten nicht proportional sind. Das hat zur Folge, daß man aus den Dialysekoeffizienten, die man bei Benutzung von Cellophan- oder Kuprophanmembranen gefunden hat, falsche Molekular- bzw. Ionengewichte berechnet. Als Ursache für die Unbrauchbarkeit dieser Dialysiermembranen konnten wir feststellen, daß die in diesen Cellulosefolien vorliegenden Kapillaren, durch welche die Wanderung des gelösten Stoffes erfolgt, viel zu engporig sind, und daß infolgedessen die dialysierenden Substanzen je nach ihrer Molekülgröße in verschiedenem Maße in ihrer Dialysiergeschwindigkeit behindert werden.

Unsere Versuche mit Dialysiermembranen aus Cellophan und Kuprophan ergaben weiter, daß der Dialysekoeffizient außer von dem dialysierenden Stoff auch von dem gleichzeitig in der Lösung vorhandenen „indifferenten Fremdelektrolyten" abhängig ist. Der Einfluß des Fremdelektrolyten auf die Diffusionsgeschwindigkeit läßt sich bekanntlich dadurch eliminieren, daß man stets das Produkt aus dem gemessenen Diffusionskoeffizienten D und der Zähigkeit z der verwendeten Lösung bildet, da dieses Produkt $D \cdot z$ für den gleichen diffundierenden Stoff unabhängig von der Art und der Konzentration des Fremdelektrolyten immer einen konstanten Wert besitzt. Im Gegensatz hierzu ist das Produkt aus dem Dialysekoeffizienten und der Zähigkeit der Lösung nicht konstant, sondern ändert einerseits seinen Wert, wenn man die Dialysen in gleich konzentrierten Lösungen verschiedener indifferenter Fremdelektrolyte miteinander vergleicht, und andererseits auch, wenn wechselnde Konzentrationen des gleichen Fremdelektrolyten zur Verwendung kommen.

---

[1]) H. Brintzinger und Mitarbeiter, Z. anorg. allg. Chem. **196** (1931) 36. Kolloid-Z. **70** (1935) 198. Z. anorg. allg. Chem. **232** (1937) 415.

Im weiteren Verlauf unserer Arbeit sind wir dann dazu übergegangen, an Stelle der Membranen aus Cellophan und Kuprophan andere Dialysiermembranen zu verwenden und diese daraufhin zu untersuchen, ob sie Dialysekoeffizienten ergeben, die den Diffusionskoeffizienten der betreffenden Stoffe proportional sind. Als für unsere Zwecke geeignet erwiesen sich die sogenannten Cella-Filter mit einem mittleren Porenradius von 500 Å, die von der Membranfilter-Gesellschaft in Göttingen hergestellt werden. Diese Cellulosemembranen sind derartig weitporig, daß Substanzen, deren Molekulargewichte kleiner als 1500 sind, ohne merkliche Behinderung durch die Poren wandern. Bei der Prüfung der Frage, ob die Cella-Filter als Dialysiermembranen geeignet sind, hatten wir als dialysierende Stoffe die folgenden Ionen verwendet: Chlorid, Chromat, Bichromat, Divanadat, Pentavanadat, Monowolframat und Hexawolframat. Für alle diese Ionen, deren Gewichte unter Nichtberücksichtigung ihrer Hydrathülle zwischen den Grenzen 35 und 1442 liegen, ergab sich eine strenge Proportionalität ihrer Diffusions- und Dialysekoeffizienten.

In Ergänzung zu diesen Ergebnissen unserer ersten Mitteilung schien uns noch die Beantwortung der folgenden beiden Fragen von allgemeinem Interesse:

1. Wie ist der Einfluß des indifferenten Fremdelektrolyten auf den Dialysekoeffizienten bei Verwendung der Cella-Filter als Dialysiermembranen? Hat analog der erwähnten Gesetzmäßigkeit bei der Diffusion das Produkt aus dem Dialysekoeffizienten und der Zähigkeit der Lösung einen konstanten Wert, der von der Art und der Konzentration des verwendeten Fremdelektrolyten unabhängig ist? Oder aber werden jene nicht durch eine einfache Gesetzmäßigkeit zu beschreibenden Einflüsse des Fremdelektrolyten, wie sie sich bei den Cellophan- und Kuprophanmembranen ergeben hatten, bei Benutzung der Cella-Filter wiedergefunden?

2. Bis herauf zu welchen Molekulargewichten sind die Cella-Filter als Dialysiermembranen zu gebrauchen? Mit anderen Worten: Von welchen Molekülgrößen ab findet eine Behinderung der Dialysiergeschwindigkeit durch die Poren statt, d. h. bei welchen Größen hört die Proportionalität zwischen Diffusions- und Dialysekoeffizienten auf?

Über die Ergebnisse unserer Dialyseversuche mit Cella-Filtern, die sich mit der Klärung dieser beiden Fragen befassen, wird im folgenden berichtet. Im Anschluß an diese beiden ersten Abschnitte sollen dann im letzten Teil der vorliegenden Untersuchung noch

einige kurze praktische Bemerkungen über das Arbeiten mit Cella-Filtern, insbesondere über das Befestigen der Cella-Filter am Dialysiergefäß gemacht werden.

II. Die Unabhängigkeit des Dialysekoeffizienten von der Art und der Konzentration des Fremdelektrolyten bei der Verwendung von Cella-Filtern.

Bei der Bestimmung der Teilchengröße eines Elektrolyten nach der Diffusions- oder Dialysenmethode ist es bekanntlich nicht möglich, als Lösungsmittel reines Wasser zu verwenden, da man infolge der elektrostatischen Verkettung der Ionen nicht die speziellen Wanderungsgeschwindigkeiten des Kations oder Anions bestimmen kann. Dagegen findet eine unabhängige Wanderung der Ionen statt, wenn die Diffusion oder Dialyse in der Lösung eines anderen „indifferenten“ Elektrolyten[1]) erfolgt und wenn die Konzentration dieses Fremdelektrolyten mindestens den 10 fachen Wert der Konzentration des diffundierenden Stoffes besitzt.

Nun wird allerdings die freie Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen durch den Fremdelektrolyten insofern doch beeinflußt, als die gegenüber reinem Wasser vergrößerte Zähigkeit der Lösung die Beweglichkeit der Teilchen herabsetzt. Dieser Einfluß des Fremdelektrolyten ist bei der Diffusion rechnerisch zu erfassen und daher leicht auszuschalten. Wie schon eingangs erwähnt, ist das Produkt aus dem Diffusionskoeffizienten D und der Zähigkeit z der Lösung von der speziellen Art und Konzentration des Fremdelektrolyten unabhängig:

$$D \cdot z = \text{const.}$$

Diese Beziehung ist von besonderer Bedeutung, weil man häufig die Aufgabe hat, solche Diffusionskoeffizienten miteinander zu vergleichen, die nur unter Verwendung verschiedener Fremdelektrolytlösungen gemessen werden können.

Wie wir in unserer I. Mitteilung[2]) nachgewiesen haben, gilt eine der obigen entsprechende Gesetzmäßigkeit für die Dialyse scheinbar nicht:

$$\lambda \cdot z \neq \text{const,}$$

---

[1]) Unter „indifferenten Fremdelektrolyten“ sind solche Elektrolyte verstanden, welche mit den der Diffusion oder Dialyse unterworfenen Elektrolyten keine Reaktion, Komplexsalzbildung usw. eingehen. [2]) G. Jander und H. Spandau, Z. physik. Chem. (A) **185** (1939) 325.

jedenfalls dann nicht, wenn man als Dialysiermembran Cellophan oder Kuprophan verwendet. Über den Einfluß des indifferenten Fremdelektrolyten bei Dialyseversuchen unter Verwendung von Cellophanmembranen haben wir folgende Beobachtungen gemacht:

1. Das Produkt aus dem Dialysekoeffizienten und der Zähigkeit der Lösung wächst mit zunehmender Konzentration ein und desselben Fremdelektrolyten an; dieser Anstieg des Ausdruckes $\lambda \cdot z$ ist in sehr verdünnten Lösungen besonders groß, der Unterschied beträgt beim Übergang von $^1/_{100}$ norm. zu $^1/_{10}$ norm. Lösungen über 40%.

2. Vergleicht man diejenigen Dialysen miteinander, die in gleich konzentrierten Lösungen verschiedener Fremdelektrolyte durchgeführt sind, so ist ebenfalls keine Konstanz des Ausdruckes $\lambda \cdot z$ festzustellen; so wurden z. B. bei Dialysen des Jodions in 1 norm. Lösungen für $\lambda \cdot z$ die folgenden Werte erhalten: in 1 norm. Natriumnitrat 1·18, in 1 norm. Natriumchlorid 1·29, in 1 norm. Natriumsulfat 1·36 und in 1 norm. Kaliumdihydrogenphosphat 1·41.

Weitere Einzelheiten und die speziellen Versuchsergebnisse sind in dem Abschnitt II A 3, den Tabellen 7 bis 9 und den Abb. 4 bis 6 unserer früheren Arbeit enthalten.

Dieses unterschiedliche Verhalten des Fremdelektrolyten bei den Diffusionen und den Dialysen durch Cellophanmembranen ist unseres Erachtens nur eine Folge der zu geringen Porenweite der Cellophanfolien. Da wir erwarteten, daß die Unterschiede verschwinden würden, wenn man als Dialysiermembranen genügend weitporige Kapillarsysteme benutzt, haben wir die entsprechenden Dialyseversuche unter Verwendung von Cella-Filtern wiederholt.

Es wurde wiederum eine Reihe von Dialysen des Chlorions durchgeführt; als Fremdelektrolytlösungen dienten Lösungen von Natriumnitrat, Natriumsulfat, Natriumacetat und Natriumfluorid verschiedener Konzentration. In allen Versuchen wurde natürlich das Verhältnis zwischen der Konzentration des dialysierenden Ions und der des Fremdelektrolyten so gewählt, daß letzterer in mindestens 10 fachem Überschuß vorlag. Zwei Cella-Filter mit einem mittleren Porenradius von 500 Å, die als Membranen *A* und *C* bezeichnet sind, gelangten zur Untersuchung. Die Thermostatentemperatur war stets 23 ± 0·05° C, die Dauer der Dialysen betrug in der Mehrzahl der Versuche 30 Minuten und bei den sehr viscosen Natriumacetatlösungen 1 Stunde. Die Chlorionenkonzentrationen der Innenlösung zu Beginn

und am Ende der Dialyse wurde durch potentiometrische Titration mit Silbernitratlösung bestimmt. Die Versuchsergebnisse sindin der Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Dialysekoeffizienten des Cl^--Ions.
Membran: Cella-Filter (mittlerer Porenradius 500 Å).

Nr.	Membran	Konzentration der Lösung an dem		Zähigkeit z	λ_{23} (Mittel)	$\lambda_{23} \cdot z$	$\lambda_{23} \cdot z$ (bei Cellophan)
		dialysierenden Ion	Fremdelektrolyten				
		Cl^-	$NaNO_3$				
1	*C*	$^1/_{1000}$ norm.	$^1/_{100}$ norm.	1·000	1·393	1·393	0·640
2	*C*	$^1/_{100}$ norm.	$^1/_{10}$ norm.	1·005	1·430	1·437	1·089
3	*C*	$^1/_{10}$ norm.	1 norm.	1·055	1·360	1·435	1·161
		Cl^-	Na_2SO_4				
4	*C*	$^1/_{1000}$ norm.	$^1/_{100}$ norm.	1·002	1·436	1·439	0·764
5	*C*	$^1/_{100}$ norm.	$^1/_{10}$ norm.	1·019	1·418	1·445	1·147
6	*C*	$^1/_{10}$ norm.	1 norm.	1·190	1·236	1·471	1·326
7	*C*	$^1/_5$ norm.	2 norm.	1·425	1·088	1·550	1·399
		Cl^-	$NaCOOCH_3$				
8	*C*	$^1/_{10}$ norm.	1 norm.	1·329	1·093	1·453	—
9	*C*	$^1/_{10}$ norm.	4·5 norm.	4·694	0·3215	1·509	—
		Cl^-	NaF				
10	*C*	$^1/_{20}$ norm.	$^1/_2$ norm.	1·087	1·309	1·423	—
11	*A*	$^1/_{20}$ norm.	$^1/_2$ norm.	1·087	0·807	0·877	—
		Cl^-	$NaNO_3$				
12	*A*	$^1/_{10}$ norm.	1 norm.	1·055	0·826	0·872	—

In der 1. Spalte der Tabelle 1 ist die Versuchsnummer, in der 2. Spalte die Bezeichnung der Membran eingetragen. Die Spalten 3 bis 5 enthalten Angaben über die Konzentration und Zähigkeit der untersuchten Lösungen. Die Dialysekoeffizienten λ_{23}, die in der 6. Spalte eingetragen sind, sind die Mittelwerte aus jeweils mindestens drei Einzeldialysen. Die 7. Spalte enthält die Produkte $\lambda \cdot z$. Um diese Resultate mit den früheren, bei Verwendung von Cellophan erhaltenen Ergebnissen bequem vergleichen zu können, sind in der letzten Spalte die Produkte $\lambda \cdot z$ bei Cellophanmembranen aufgeführt, wenigstens soweit entsprechende Messungen vorlagen.

Betrachten wir zunächst die Ergebnisse der Dialysen 1, 2 und 3, die also in Natriumnitratlösungen verschiedener Konzentration durchgeführt sind! Die $\lambda \cdot z$-Werte dieser drei Versuche zeigen eine recht

gute Übereinstimmung; die Streuung, die maximal 3% beträgt, liegt durchaus innerhalb der Fehlergrenze der Methode. Demgegenüber zeigten die entsprechenden Werte bei den Dialysen durch Cellophan Unterschiede bis zu 40%!

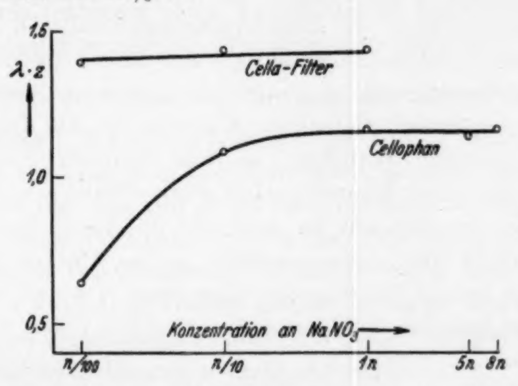


Abb. 1. Der Einfluß der $NaNO_3$-Konzentration auf den Dialysekoeffizienten des Cl^--Ions bei Dialysiermembranen aus Cellophan und Cella-Filtern.

Die gleichen Feststellungen ergeben sich aus den Dialysen in Natriumsulfatlösungen, aus den Versuchen 4 bis 7: Während die Cellophanmembranen $\lambda \cdot z$-Werte liefern, die zwischen den Grenzen 0·76 und 1·40 schwanken, sind die mit Cella-Filtern bestimmten $\lambda \cdot z$-Werte als konstant zu bezeichnen; lediglich der in der 2 norm. Natriumsulfatlösung gemessene Dialysekoeffizient von $\lambda \cdot z = 1{\cdot}55$ fällt etwas mehr, nämlich um etwa 6%, aus der Reihe der übrigen Werte heraus.

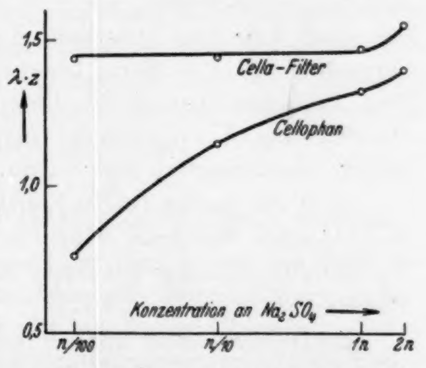


Abb. 2. Der Einfluß der Na_2SO_4-Konzentration auf den Dialysekoeffizienten des Cl^--Ions bei Dialysiermembranen aus Cellophan und Cella-Filtern.

Aus den Versuchen 1 bis 7 der Tabelle 1 können wir also folgenden Schluß ziehen: Bei Dialysen durch Cella-Filter ist das Produkt aus dem Dialysekoeffizienten und der Zähigkeit der Lösung für ein und denselben Fremdelektrolyten unabhängig von dessen Konzentration. Dieses unterschiedliche Verhalten der Cella-Membran gegenüber den Dialysiermembranen aus Cellophan zeigen die Abb. 1 und 2 besonders

deutlich. In diesen beiden Abbildungen ist der $\lambda \cdot z$-Wert des Chlorions in Abhängigkeit von der Konzentration des Fremdelektrolyten ($NaNO_3$ bzw. Na_2SO_4) für beide Membranarten graphisch dargestellt. Der besseren Übersichtlichkeit halber ist auf der Abszisse die Fremdelektrolytkonzentration in logarithmischem Maßstab aufgetragen. Die $\lambda \cdot z$-Kurven, welche die Messungen mit Cella-Filtern wiedergeben, verlaufen im Bereich der $^1/_{100}$ norm. bis 1 norm. Lösungen parallel zur Abszisse, während diejenigen Kurven, die die Dialysen durch Cellophanmembranen betreffen, in dem gleichen Konzentrationsbereich mit sinkender Konzentration stark abfallen.

Besonders hingewiesen sei auch auf die Versuche 8 und 9 der Tabelle 1. Trotz des außerordentlich großen Unterschiedes in der Zähigkeit der beiden Natriumacetatlösungen (1·3 und 4·7) stimmen die Produkte aus den Dialysekoeffizienten und der Zähigkeit gut überein.

Vergleichen wir nun diejenigen Dialysen miteinander, die sich nicht durch die Konzentration, sondern durch die Art des Fremdelektrolyten unterscheiden, also z. B. die Dialysen 3, 6 und 8, so stellen wir auch hier eine innerhalb der Fehlergrenze liegende Übereinstimmung der $\lambda \cdot z$-Werte fest ($\lambda \cdot z = 1{\cdot}435$ bzw. $1{\cdot}471$ und $1{\cdot}453$). Der Dialysekoeffizient des Chlorions in einer $^1/_2$ norm. Natriumfluoridlösung ($\lambda \cdot z = 1{\cdot}423$) ist ebenfalls identisch mit den in Natriumnitrat, Natriumsulfat und Natriumacetat gefundenen Werten.

Auch die beiden Dialysekoeffizienten, die mit der etwas weniger durchlässigen Membran A in 1 norm. Natriumnitrat- und $^1/_2$ norm. Natriumfluoridlösung gemessen sind, stimmen unter sich sehr gut überein (Versuche 11 und 12).

Zusammenfassend können wir also folgendes zum Einfluß des Fremdelektrolyten auf den Dialysekoeffizienten sagen: Entsprechend der Gesetzmäßigkeit bei der freien Diffusion:

$$D \cdot z = \text{const}$$

ist auch das Produkt aus dem Dialysekoeffizienten und der Zähigkeit der Lösung eine von der besonderen Art und Konzentration des Fremdelektrolyten unabhängige Konstante:

$$\lambda \cdot z = \text{const},$$

sofern als Dialysiermembranen weitporige Cella-Filter benutzt werden. Diese letztere Gesetzmäßigkeit ist dagegen bei Verwendung von Cellophan- oder Kuprophanmembranen, wie wir in unserer früheren

Arbeit gezeigt haben, nicht erfüllt. Auch in dieser Beziehung erweisen sich also die Cella-Filter den von BRINTZINGER angewandten Membranen weit überlegen. Man ist daher bei Verwendung der Cella-Filter nicht mehr darauf angewiesen, alle Dialysen, die man zur Ermittlung von Ionengewichten zueinander in Beziehung setzen will, in der gleichen Fremdelektrolytlösung durchzuführen.

III. Über die Grenze der Anwendbarkeit der Cella-Filter.

In unserer I. Mitteilung[1]) haben wir gezeigt, daß die Dialysiermembranen aus Cellophan und Kuprophan derartig kleine Kapillaren besitzen, daß ein Teil von ihnen den Durchtritt von Molekülen bzw. Ionen mit einem Gewicht von 200 und mehr nicht mehr gestattet. Mit steigendem Teilchengewicht nimmt dann die Zahl der Membranporen, durch welche die Dialyse erfolgt, weiterhin stark ab. Eine Berechnung von Molekulargewichten, die größer als 200 sind, ist daher aus den Dialysekoeffizienten nicht statthaft.

Demgegenüber lieferten die Cella-Filter, deren mittlerer Porenradius etwa 25mal so groß ist wie derjenige der Cellophan- und Kuprophanmembranen, für Stoffe bis zu einem Molekulargewicht von 1500 Dialysekoeffizienten, die den entsprechenden Diffusionskoeffizienten streng proportional sind. Demgemäß führt die Berechnung von Molekulargewichten aus den mit Hilfe von Cella-Filtern bestimmten Dialysekoeffizienten nach der Formel:

$$\lambda_1 \cdot \sqrt{M_1} = \lambda_2 \cdot \sqrt{M_2}$$

zu den gleichen Ergebnissen wie die Methode der freien Diffusion.

Im Hinblick auf Dialyseversuche zur Bestimmung des Molekulargewichtes der Metawolframsäure, über die demnächst an anderer Stelle berichtet wird, war es für uns von großer Bedeutung, festzustellen, bis herauf zu welchen Molekülgrößen eine unbehinderte Dialyse durch die Poren der Cella-Filter stattfindet. Für diese Prüfung der Brauchbarkeit der Cella-Filter haben wir Natriumhumatlösungen dialysiert.

Die Humussäuren, jene dunkelbraun gefärbten Naturstoffe, die in großer Menge im Torf, in Braun- und Steinkohlen vorkommen, sind zwar hinsichtlich ihrer Konstitution im einzelnen noch nicht erforscht; ihr molekularer Zustand in Lösung ist uns aber durch die Arbeiten von W. SCHEELE und seinen Mitarbeitern gut bekannt.

[1]) G. JANDER und H. SPANDAU, Z. physik. Chem. (A) **185** (1939) 325.

W. Scheele und L. Steinke[1]) haben gezeigt, daß die Humussäure in schwach sauren und neutralen Natriumhumatlösungen ein Molekulargewicht von rund 9000 besitzt, während sie in alkalischer Lösung infolge Aufspaltung des Moleküls das halbe Molekulargewicht 4500 aufweist. Diese Molekulargewichtsbestimmungen sind nach der Diffusionsmethode vön Öholm ausgeführt. Die Humussäuren erschienen uns daher als für unsere Zwecke sehr geeignete Untersuchungsobjekte. Das gleiche Präparat, mit dem seinerzeit die Diffusionsmessungen gemacht wurden, stand uns zu unseren Dialyseversuchen zur Verfügung. Näheres über die Darstellung und die Eigenschaften dieser Humussäure vergleiche man in den Arbeiten von W. Scheele, W. Schulze und H. Spandau[2]) und W. Scheele und L. Steinke[1]).

Die Konzentrationen der Dialyselösungen an Humussäure, Natronlauge und Natriumfluorid waren die gleichen wie bei den Diffusionsversuchen: Die Lösungen waren 0·5 norm. an Natriumfluorid, das als indifferenter Fremdelektrolyt diente; ihr Gehalt an Humussäure betrug 0·8%. Die einzelnen Lösungen unterschieden sich durch ihren Gehalt an Natronlauge. Die erste Lösung enthielt 1 Äquivalent $NaOH$ pro Äquivalent Humussäure (200 g), sie besaß eine Wasserstoffionenkonzentration von $10^{-7 \cdot 06}$. Die zweite Lösung war durch Zugabe von 1·5 Äquivalenten $NaOH$ pro Äquivalent Humussäure hergestellt und hatte einen p_H-Wert von 9·68. In der ersten Lösung hat also die Humussäure nach W. Scheele ein Molekulargewicht von 9000, in der zweiten ein solches von 4500.

Die Dialyseversuche mit Natriumhumat wurden mit zwei Cella-Filtern gleicher Art, die als Membran A und B bezeichnet sind, durchgeführt. Wegen des hohen Molekulargewichtes des dialysierenden Stoffes erstreckte sich die Dauer der Dialysen auf 5 bis 8 Stunden bei einer Vordialyse von 30 Minuten. Die Temperatur war 23° C, die Membranoberfläche betrug 43 cm², die spezifische Oberfläche $F = 1$. Die Konzentration der Innenlösung an Humussäure zu Beginn und am Ende der Dialyse wurde folgendermaßen bestimmt: Die Humussäure wurde aus der Humatlösung durch Zugabe von Salzsäure ausgefällt, durch Filtration durch ein Membranfilter von der Natriumfluoridlösung getrennt, auf dem Filter mehrmals mit Salzsäure aus-

[1]) W. Scheele und L. Steinke, Kolloid-Z. 77 (1936) 312. [2]) W. Scheele, W. Schulze und H. Spandau, Kolloid-Z. 72 (1935) 301; 73 (1935) 84.

gewaschen, mit Wasser in ein Leitfähigkeitsgefäß gespült und dann mit Natronlauge konduktometrisch titriert. Einzelheiten über die konduktometrische Bestimmung der Humussäure findet man bei W. Scheele, W. Schulze und H. Spandau[1]) und bei W. Scheele und W. Rowe[2]).

Die Diffusionen des Natriumhumats haben wir nicht wiederholt; wir konnten die von W. Scheele angegebenen Diffusionskoeffizienten, die ja unter den gleichen Bedingungen gemessen sind, übernehmen bzw. auf die bei unseren übrigen Diffusionen übliche Temperatur von 16° C umrechnen.

Um prüfen zu können, ob die Dialysekoeffizienten der Humussäure ihren Diffusionskoeffizienten proportional sind, war es notwendig, durch die gleiche Membran einen Stoff mit niederem Molekulargewicht zu dialysieren. Wegen der bequemen analytischen Bestimmungsmöglichkeit wählten wir als Vergleichsion das Chlorion, dessen Dialysekoeffizient in der gewohnten Weise durch $^1/_2$ stündige Dialyse bestimmt wurde.

Die Versuchsergebnisse dieser Humat- und Chloriddialysen sind in der Tabelle 2 wiedergegeben. Die letzte Spalte dieser Tabelle, das Verhältnis des Dialysekoeffizienten zum Diffusionskoeffizienten, ist hier von besonderem Interesse. Bei Benutzung der Membran *A* ergab sich für das Chlorion ein λ/D-Wert von 0·648; in Übereinstimmung damit befindet sich der Wert 0·651, der für die Humussäure im

Tabelle 2.

Nr.	Membran	Dialysierende Substanz	Fremd-elektrolyt	λ_{23} (Mittel)	D_{16}	λ/D
1	*A*	Cl^-	1 norm. $NaNO_3$	0·826	1·272	0·648
2	*A*	Humussäure (alkalisch)	0·5 norm. NaF	0·0636	0·0977	0·651
3	*A*	Humussäure (neutral)	0·5 norm. NaF	0·0371	0·0701	0·529
4	*B*	Cl^-	1 norm. $NaNO_3$	1·173	1·272	0·922
5	*B*	Humussäure (alkalisch)	0·5 norm. NaF	0·0902	0·0977	0·923
6	*B*	Humussäure (neutral)	0·5 norm. NaF	0·0512	0·0701	0·729

[1]) W. Scheele, W. Schulze und H. Spandau, Kolloid-Z. 72 (1935) 301.
[2]) W. Scheele und W. Rowe, Kolloid-Z. 75 (1936) 73.

alkalischen Gebiet gefunden ist, während das Verhältnis λ/D für die neutrale Humatlösung wesentlich tiefer liegt. Die Parallelversuche mit der Membran *B* zeigen das gleiche Bild. Aus diesen Versuchen ergibt sich also, daß die Humussäureanionen mit dem Ionengewicht von 4500 sämtliche Poren der Membran ungehindert passieren, während die Humationen mit dem doppelten Ionengewicht bei der Dialyse durch die Membranporen bereits eine geringe Behinderung erfahren.

Wir können also aus den Humatdialysen den Schluß ziehen, daß die Grenze der Brauchbarkeit der Cella-Filter bei Substanzen mit Teilchengewichten zwischen 5000 und 9000 liegt. Eine genauere Eingabelung dieser Grenze haben wir nicht versucht. Einerseits hinderte uns daran das Fehlen geeigneter Untersuchungsobjekte, deren Molekulargewichte in diesem Bereich liegen und die wasserlöslich sind; andererseits ist das Festlegen einer absolut sicheren Grenze wohl überhaupt unmöglich, weil letzten Endes nicht das Gewicht, sondern die räumlichen Abmessungen der dialysierenden Teilchen dafür maßgebend sind, ob ein ungehinderter Durchtritt durch sämtliche Membranporen stattfindet oder nicht, und weil ja Stoffe mit gleichem Molekulargewicht sich in ihrer Raumbeanspruchung weitgehend unterscheiden können.

IV. Über das verwendete Dialysiergefäß.

Die bei unseren Versuchen benutzte Dialyseapparatur ist im Wesentlichen dieselbe, wie sie von Brintzinger[1]) empfohlen wird und wie wir sie in unserer I. Mitteilung beschrieben haben. Lediglich das Befestigen der Membran, das anfänglich große Schwierigkeiten bereitete, mußte ein wenig modifiziert werden. Da die Cella-Filter nämlich nur eine geringe mechanische Beanspruchung vertragen, war es nicht möglich, ebenso wie bei den Membranen aus Cellophan und Kuprophan zu verfahren. Am besten hat sich die folgende Befestigungsart für die Cella-Filter bewährt: Zunächst wird ein etwa 6 cm breites Stück eines weiten Gummischlauches (Teil eines Motorradschlauches) derart über das untere Ende des Dialysierzylinders gezogen, daß der Schlauch gerade mit dessen Öffnung abschließt. Dann wird die eine Hälfte des Schlauchstückes über die andere zurückgeschlagen, so daß sich eine Lage ergibt, wie sie in der Abb. 3

[1]) H. Brintzinger, Z. anorg. allg. Chem. **232** (1937) 415.

angedeutet ist. Jetzt legt man das Cella-Filter über die Öffnung des Glaszylinders und kippt den überstehenden Rand der Membran sorgfältig herunter; bei vorsichtigem Arbeiten kann man kleine Falten legen, ohne daß die Membran dabei verletzt wird. Schließlich wird das umgeschlagene Stück des Gummischlauches wieder langsam zurückgerollt, wobei der in Falten gelegte Membranrand fest an die Glaswand gedrückt wird. Bei einiger Übung gelingt es so, die Membran absolut glatt über die Öffnung des Dialysiergefäßes zu spannen.

Es sei noch besonders darauf hingewiesen, daß das Dialysiergefäß bei der Durchführung der Dialysen so weit in die Außenlösung eintauchen muß, daß die beiden Flüssigkeitsspiegel die gleiche Höhe haben. BRINTZINGER hat das Dialysiergefäß bei seinen Untersuchungen mit Cellophan- bzw. Kuprophanmembranen so befestigt, daß die Membran die Oberfläche der Außenlösung gerade berührt. Eine derartige Versuchsanordnung ist bei Verwendung von Cella-Filtern nicht möglich, da wegen der großen Durchlässigkeit dieser Membranen der eigentliche Dialysevorgang durch eine Filtration überlagert und gestört werden würde. Eine nennenswerte Störung der Dialyse wird dagegen nicht beobachtet, wenn der Höhenunterschied in den beiden Flüssigkeitsniveaus geringer als 2 mm bleibt.

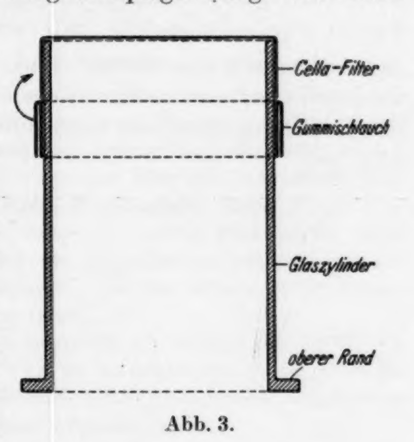


Abb. 3.

Die Forderung nach gleicher Höhe der Flüssigkeitsspiegel bringt es mit sich, daß die Flüssigkeitsmenge, die man zur Konzentrationsbestimmung zu Beginn der Dialyse benötigt, möglichst klein gewählt werden muß. Derjenige Teil der Innenlösung, der nach beendeter Vordialyse zur Ermittlung der Anfangskonzentration entnommen wird, bewirkt ja einen gewissen Höhenunterschied der Innenlösung während der Vordialyse im Vergleich zur Hauptdialyse. Man muß also diesen Höhenunterschied auf ein Minimum reduzieren, um auch während der Dauer der Vordialyse ein Ausfließen der Lösung zu vermeiden und darf daher nur einen sehr kleinen Bruchteil der Innenlösung, d. h. bei einem Gesamtvolumen von 40 bis 50 cm³ möglichst nur 1 oder 2 cm³ zur Konzentrationsbestimmung verwenden.

V. Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Frage untersucht, unter welchen Voraussetzungen die bequeme Dialysenmethode an Stelle der langdauernden Diffusionsversuche zur Molekular- oder Ionengewichtsbestimmung gelöster Stoffe verwendet werden kann. Während die von anderer Seite für diese Zwecke vorgeschlagenen Dialysiermembranen aus Cellophan oder Kuprophan unbrauchbar sind, haben sich Cella-Filter mit einem mittleren Porenradius von 500 Å als sehr geeignet erwiesen. Die bei Verwendung von Cella-Filtern gemessenen Dialysekoeffizienten sind den Diffusionskoeffizienten proportional, und zwar für Stoffe bis herauf zu einem Teilchengewicht von etwa 5000. Ferner wurde festgestellt, daß zwischen den Dialysekoeffizienten, die mit Cella-Filtern bestimmt sind, und der Zähigkeit der Versuchslösungen ein gesetzmäßiger Zusammenhang besteht, der völlig analog der Beziehung zwischen dem Diffusionskoeffizienten und der Zähigkeit ist.

Greifswald, Chemisches Institut der Universität.

Zur Elektrochemie der nichtwässerigen Lösungen.

2. Präzisionsmessungen des Gefrierpunktes und der Leitfähigkeit in wasserfreier Ameisensäure[1]).

Von

Jörn Lange.

(Aus der physikalisch-chemischen Abteilung des chemischen Laboratoriums der Friedrich-Schiller-Universität Jena.)

(Mit 4 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 17. 6. 40.)

Es werden ameisensaure Lösungen von KCl, $N(CH_3)_4Cl$, Kaliumpikrat und Methylenblau (chlorid) untersucht. Das osmotische Verhalten dieser Elektrolyte wird bis zu 0·1 norm. Lösungen durch die erweiterte Theorie von Debye und Hückel unter Berücksichtigung der endlichen Ionengröße vollständig wiedergegeben. Ferner findet sich die früher in wässerigen Lösungen beobachtete Analogie zu den Leitfähigkeitskoeffizienten auch in Ameisensäure wieder.

Die untersuchten Lösungen können daher als „ideale Elektrolyte" angesprochen werden, abgesehen davon, daß die Eigendissoziationskonstante der Ameisensäure — sie wird zu $2 \cdot 10^{-8}$ bestimmt — bei den beiden letztgenannten Salzen zu praktisch vollständiger Solvolyse führt.

Im Vergleich zu wässerigen Lösungen zeigt sich am Beispiel des $N(CH_3)_4Cl$, daß ein Elektrolyt cet. par. dem idealen Typ um so näher kommt, je größer die chemische Affinität seiner Ionen zum Lösungsmittel ist. Die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels spielt demgegenüber eine sekundäre Rolle.

I. Problemstellung.

Aus früheren Arbeiten[2]) ergab sich nach Präzisionsmessungen des Gefrierpunktes und der Leitfähigkeit an wässerigen Lösungen folgendes Bild: Bei einer Reihe von Elektrolyten, besonders den Alkalihalogeniden, sind zwischen den Ionen lediglich die von ihrer Ladung herrührenden elektrostatischen Kräfte bemerkbar, denn ihr osmotisches Verhalten kann bis zu erheblichen Konzentrationen vollständig auf Grund der entsprechenden theoretischen Ansätze von Debye und Hückel wiedergegeben werden. Sie werden als „ideale Elektrolyte" bezeichnet.

[1]) 1. Siehe J. Lange, Z. physik. Chem. (A) **186** (1940) 291. [2]) J. Lange, Z. physik. Chem. (A) **168** (1934) 147; **177** (1936) 193. J. Lange und E. Herre, Z. physik. Chem. (A) **181** (1938) 329. J. Lange, Atti X. Congr. Int. Chim. Rom **2** (1938) 312.

Im Gegensatz dazu stehen eine Reihe weiterer Ionen, wie die Tetraalkylammoniumionen, die Anionen der Halogensauerstoffsäuren, der Pikrinsäure, des Dinitrophenolats und besonders das Kation des Methylenblaus. Elektrolyte, die solche Ionen enthalten, zeigen in wässeriger Lösung mehr oder weniger ausgeprägte Assoziationserscheinungen, und zwar assoziieren nicht nur entgegengesetzt geladene Ionen zu Ionenpaaren im Sinne der klassischen Dissoziationstheorie, sondern es treten auch in teilweise sehr auffallendem Ausmaße Polymerisate gleichgeladener Ionen auf.

Entwickelt man wie üblich den osmotischen Koeffizienten f_π und den Leitfähigkeitskoeffizienten f_λ nach Potenzen von $\sqrt{c}$ (c = Konzentration in Mol/l)

$$1 - f_\pi = a_\pi \sqrt{c} + b_\pi c + d_\pi c^{3/2} \quad (1)$$

und

$$1 - f_\lambda = a_\lambda \sqrt{c} + b_\lambda c + d_\lambda c^{3/2}, \quad (2)$$

so bedeuten a_π und a_λ die theoretischen Koeffizienten der Grenzgesetze von Debye-Hückel bzw. Debye-Hückel und Onsager.

Der Koeffizient b_π kann für ideale Elektrolyte nach Debye und Hückel ebenfalls theoretisch berechnet werden, wenn man die Größe der Ionen berücksichtigt. Für Wasser ergibt sich mit einem Ionenradius $r = 3$ Å, für (1-1) Elektrolyte $(b_\pi)_{r=3\,\text{Å}} = -0{\cdot}6$, der Wert, der an den genannten idealen Elektrolyten experimentell gefunden wurde. Bei assoziierenden Elektrolyten nimmt b_π positivere Werte an.

Über b_λ kann theoretisch noch nichts ausgesagt werden, jedoch ergab sich bei idealen Elektrolyten die empirische Beziehung

$$(b_\lambda)_{\text{id.}} = (b_\pi)_{\text{id.}}. \quad (3)$$

Bei Polymerisationen gleichgeladener Ionen geht b_λ zu negativeren, bei Paarung entgegengesetzt geladener Ionen zu positiveren Werten.

Konnten somit die Verhältnisse in wässerigen Lösungen in ihren Grundzügen klargelegt werden, so ergibt sich zur Bestätigung und zur Ausweitung der gewonnenen Erkenntnisse die Frage nach den nichtwässerigen Lösungen, und zwar ist zunächst das Verhalten idealer Elektrolyte zu untersuchen, um auf dieser physikalischen Grundlage dann an geeigneten Beispielen die chemische Wechselwirkung der beteiligten Stoffe herauszuarbeiten.

Präzisionsmessungen des Gefrierpunktes nichtwässeriger Lösungen sind bisher sehr spärlich. In Frage kommt im wesentlichen nur eine ältere Arbeit von Schreiner und Frivold[1]) in Cyclohexanol. Dieses Lösungsmittel erlaubt wegen seiner abnorm hohen molaren

[1]) E. Schreiner und O. E. Frivold, Z. physik. Chem. **124** (1926) 1.

Gefrierpunktdepression ($E_0 = 38{\cdot}2°$) noch mit einfachen apparativen Mitteln Messungen genügender Genauigkeit. Untersucht wurden die Lösungen einiger Lithiumsalze und von Guanidinnitrat, die demnach in Cyclohexanol als ideale Elektrolyte anzusprechen sind.

In diesem Zusammenhange wurden die vorliegenden Messungen durchgeführt, und zwar wurde als Lösungsmittel zunächst Ameisensäure benutzt, ein Medium, in dem schon einige ältere aber offenbar recht genaue Leitfähigkeitsmessungen[1]) vorliegen.

II. Experimentelles.

(Messungen von B. KLAPROTH.)

Für die Gefrierpunktmessungen wurde eine Methode entwickelt, die kürzlich beschrieben ist[2]).

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden mit der früher[3]) beschriebenen Brückenanordnung durchgeführt. Zum Gebrauch für nichtwässerige Lösungen wurden Zellen benutzt, wie sie Abb. 1 zeigt. Das Lösungsmittel wird durch den langen Hals und ein etwa 10 cm weit hineingeführtes Rohr des Vorratsgefäßes mit trockenem Wasserstoff hineingedrückt, nachdem die Zelle vorher ebenfalls mit trockenem Wasserstoff gefüllt war. Das Salz wird in fester Form nach Messung der Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels unter kurzem Öffnen des Schliffes eingeworfen. Die aus den Wägungen ermittelte

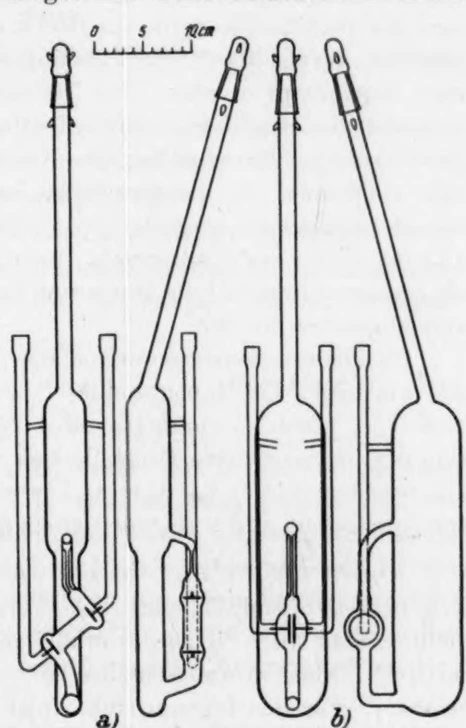


Abb. 1. Leitfähigkeitszellen.
a) Für große, b) für kleine Konzentrationen.

[1]) H. I. SCHLESINGER und A. W. MARTIN, J. Amer. chem. Soc. 36 (1914) 1589. H. I. SCHLESINGER und C. COLEMAN, J. Amer. chem. Soc. 38 (1916) 271. [2]) J. LANGE, Z. physik. Chem. (A) 186 (1940) 291. [3]) J. LANGE, loc. cit., 1936.

Konzentration wird aus unabhängigen Dichtemessungen in Mol/l umgerechnet. Eindringen von Luftfeuchtigkeit wurde auch bei wiederholtem Öffnen des Schliffes im Blindversuch nicht beobachtet. Zur schnelleren Auflösung des Salzes kann die Zelle eventuell unter Heizen geschüttelt werden. Gemessen wurde in einem Wasserthermostaten bei 8·50° C, also 0·1° über dem Schmelzpunkt der Ameisensäure. Der Thermostat wurde indirekt durch einen Methylchloridkompressor gekühlt und die Temperatur auf ±0·01° konstant gehalten.

Ameisensäure. Das reinste Präparat von Merck (98 bis 100%) wurde mit mehreren Portionen wasserfreiem Kupfersulfat je 1 bis 2 Tage geschüttelt, bis die Mischung schwach CO zu entwickeln begann. Das Kupfersulfat war vorher im Vakuum bei 275° C 12 Stunden lang über Silikagel getrocknet. Sodann wurde vom Kupfersulfat durch eine 6 m lange Spiralkolonne[1]) bei 30° bis 40° abdestilliert. Die Kolonne war zunächst mit trockenem Wasserstoff gefüllt. Während der Destillation wurde ein Druck von 50 bis 80 mm Hg aufrecht erhalten. Wegen der CO-Entwicklung mußte hierzu alle paar Stunden kurz abgepumpt werden. Die Reinheit der Ameisensäure wurde während der Destillation durch Leitfähigkeitsmessung kontrolliert; hierzu war im Rückflußweg des Kondensators eine Leitfähigkeitszelle eingebaut. Da die spezifische Leitfähigkeit bei 8·50° bei den besten unabhängig hergestellten Portionen nur zwischen 42·0 und $42{\cdot}3 \cdot 10^{-6}\ \Omega^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}$ schwankte, kann das so gewonnene Präparat als genügend rein und die gemessene Leitfähigkeit als Eigenleitfähigkeit angesehen werden.

Die Dissoziationskonstante K der Ameisensäure ergibt sich hieraus wie folgt: Das Ionenprodukt P ist gegeben durch $P = c_{H^+} \cdot c_{Fo^-} = K \cdot c_{HFo}$, wenn $c_{HFo} = 1000\, \varrho_0 / M_0 = 26{\cdot}8$ (Tabelle 1) die Konzentration der undissoziierten Moleküle bedeutet. Für reine Ameisensäure gilt ferner $c_i = 1000\, \varkappa_0 / (\Lambda_H + \Lambda_{Fo})$, wenn c_i die Konzentration jeder Ionensorte und $\varkappa_0$ die Eigenleitfähigkeit bedeutet. Nun ist

$$\Lambda_{H^+} + \Lambda_{Fo^-} = (\Lambda_{H^+} + \Lambda_{Cl^-}) + (\Lambda_{K^+} + \Lambda_{Fo^-}) - (\Lambda_{K^+} + \Lambda_{Cl^-}),$$

d. h. bei 8·50° (nach Tabelle 8) $\Lambda_{H^+} + \Lambda_{Fo^-} = 56{\cdot}2$ und (nach Tabelle 1) $1000\, \varkappa_0 = 42 \cdot 10^{-3}$. Hiermit erhält man $c_i = 0{\cdot}75 \cdot 10^{-3}$, d. h. eine neutrale Lösung in Ameisensäure bei 8·5° ist durch $p_H = 3{\cdot}12$ gekennzeichnet. Für das Ionenprodukt folgt $P_{8\cdot5} = 0{\cdot}56 \cdot 10^{-6}$ und für die

[1]) Vgl. E. Jantzen, Das fraktionierte Destillieren usw. Berlin 1932. Dechema-Monographie Nr. 48, Bd. 5.

Tabelle 1. Konstanten der Ameisensäure.

		8·50°	25°
Molgewicht M_0	46·02		
Dichte ϱ_0		1·235 [1]	1·2196 (20°)
Zähigkeit η_0 in $cm^{-1}\,g\,sec^{-1}\cdot 10^2$		2·325 [1]	1·329 [1]
Schmelzpunkt F_p	8·40° [1]		
Schmelzwärme q_{sm} $(cal\cdot g^{-1})$		66·05	
Spezifische Wärme c $(cal\cdot g^{-1}\cdot Grad^{-1})$ . . .		0·52	
Molare Gefrierpunktdepression E_0 $(Grad\cdot Mol^{-1})$		1·932	
Spezifische Leitfähigkeit $\varkappa$ in $(\Omega^{-1}\,cm^{-1}\cdot 10^6)$		42·0 [1]	60 [2]
Dielektrizitätskonstante ε	58·5 (16°)		
Dissoziationskonstante K		$2\cdot 10^{-8}$	$1·4\cdot 10^{-8}$

Dissoziationskonstante $K_{8\cdot 5} = 2·1\cdot 10^{-8}$. Für 25° ergibt sich nach den Messungen von SCHLESINGER und Mitarbeitern $K_{25} = 1·4\cdot 10^{-8}$, also etwa der gleiche Wert.

Salze.

KCl. Das reinste Präparat von Merck wurde ohne weiteres verwendet.

$N(CH_3)_4Cl$. Das Salz wurde aus Laboratoriumsbeständen entnommen, zweimal aus Äthanol umkristallisiert und bei 150° im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Kaliumpikrat („*KPi*“) wurde aus äquivalenten Mengen wässeriger Kalilauge und Pikrinsäure hergestellt, dreimal aus Leitfähigkeitswasser umkristallisiert und bei 150° im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Methylenblau, [N, S; $N(CH_3)_2$, $N(CH_3)_2$] $\cdot Cl$ („*MeCl*“). Das reinste Präparat für medizinische Zwecke, das liebenswürdigerweise vom Zentrallaboratorium der I. G. zur Verfügung gestellt war, war schon früher [3]) analysiert worden und wurde mehrere Wochen im Hochvakuum ($p < 10^{-3}$ mm Hg) bei 100° getrocknet, bis in der Vorlage kein Wasser mehr bemerkbar war. Die Reinigung dieses Präparates verlangt besondere Sorgfalt, weil die letzten Reste des adsorptiv gebundenen Wassers sehr hartnäckig festgehalten werden.

---

[1]) Eigene Messung. [2]) Nach Messungen von SCHLESINGER und MARTIN, loc. cit. Wo nichts vermerkt ist, sind die Zahlen dem LANDOLT-BÖRNSTEIN, 5. Aufl., entnommen. [3]) LANGE und HERRE, loc. cit.

Die Meßergebnisse sind in den Tabellen 2 bis 7 und in den Abb. 2 und 3 niedergelegt. Die Berechnung der Δ_π-Werte erfolgte nach den früher[1]) angegebenen Gleichungen [1] bis [9] mit den Konstanten der Tabelle 1. Die Dielektrizitätskonstante ist (nach Tabelle 1) bei 16° zu $\varepsilon_{16} = 58{\cdot}5$ gemessen worden. Der Temperaturkoeffizient ist für Ameisensäure nicht gemessen. Für Wasser und für Methylalkohol gilt in dem entsprechenden Temperaturbereich übereinstimmend $100/\varepsilon \cdot \partial\varepsilon/\partial t = -0{\cdot}5$. Da sich die Extrapolation nur über 7·6° erstreckt und ein Fehler von 1 bis 2% in ε nichts ausmacht, wurde dieser Temperaturkoeffizient auch für Ameisensäure eingesetzt. Hiermit ergibt sich $\varepsilon_{8{\cdot}4} = 61$ und mit [3]: $a_\pi = 0{\cdot}62$. Mit dem angegebenen Wert für die spezifische Wärme ergibt sich aus [8]:

$$m_{0f}/m_{00} = 1{\cdot}06 \cdot 10^{-2}\, \Delta T_u.$$

Tabelle 2. Gefrierpunktmessungen in Ameisensäure.

c	E	Δ_π
a) *KCl*.		
0·1020	3·506	−0·108
0·1891	3·453	−0·156
0·2896	3·472	−0·235
0·4398	3·462	−0·311
0·5383	3·535	−0·373
0·6575	3·502	−0·412
0·7736	3·518	−0·459
0·8762	3·551	−0·502
1·014	3·604	−0·560
1·653	3·804	−0·785
1·797	3·882	−0·839
0·03536	3·542	−0·036
0·05884	3·505	−0·060
0·0799	3·516	−0·088
b) $N(CH_3)_4Cl$.		
0·00746	3·798	−0·040
0·03066	3·663	−0·060
0·05260	3·562	−0·067
0·07526	3·541	−0·089
0·0975	3·538	−0·112
0·1478	3·540	−0·157
0·2623	3·594	−0·251
0·3438	3·681	−0·320
0·4540	3·775	−0·398
0·5838	3·913	−0·490
0·6960	4·069	−0·582
0·831	4·239	−0·666
c) $C_6H_2(NO_2)_3OK$ (Pikrat).		
0·02890	5·636	−0·081
0·05360	5·604	−0·114
0·05438	5·606	−0·116
0·0699	5·564	−0·127
0·0687	5·558	−0·124
0·1549	5·632	−0·219
0·2066	5·718	−0·272
0·2055	5·689	−0·266
0·3140	5·843	−0·360
0·3101	5·824	−0·354
0·4168	6·016	−0·442
0·5586	5·955	−0·494
0·764	5·832	−0·552
d) Methylenblau [Strukturformel: $N(CH_3)_2$, N, S, $N(CH_3)_2$ · *Cl*.]		
0·05469	3·443	−0·039
0·0882	3·445	−0·078
0·1042	3·460	−0·098
0·1690	3·553	−0·177
0·2329	3·622	−0·244
0·3049	3·820	−0·334
0·3738	4·017	−0·422
0·4856	4·315	−0·552

[1]) J. LANGE, loc. cit., 1940. Die dort gegebenen Gleichungen werden in eckigen Klammern zitiert.

Tabelle 3. Leitfähigkeitsmessungen in Ameisensäure bei 8·50° C.

a) KCl ($\varkappa_0 = 44·0$ bis $44·3 \cdot 10^{-6}$)[1].

c	Λ	Δ_λ
0	35·82	
0·0005014	35·18	−0·007
0·002250	34·11	−0·005
0·003948	33·52	−0·006
0·00837	32·43	−0·008
0·01207	31·78	−0·010
0·04259	29·02	−0·041
0·06838	27·65	−0·065
0·1666	24·47	−0·140
0·3512	21·15	−0·254
0·826	16·36	−0·477
1·161	14·24	−0·605
0·00695	32·75	−0·007
0·02149	30·79	−0·024
0·5671	18·54	−0·360

b) $N(CH_3)_4Cl$ ($\varkappa_0 = 42·3$ bis $46·7 \cdot 10^{-6}$)[1].

c	Λ	Δ_λ
0	35·70	
0·02494	30·25	−0·027
0·04080	29·02	−0·039
0·07470	27·36	−0·072
0·1437	25·34	−0·134
0·2302	23·72	−0·201
0·3416	22·23	−0·277
0·4638	20·97	−0·350
0·6892	19·23	−0·469
0·001265	34·34	−0·002
0·003622	33·37	−0·002
0·005580	32·80	−0·003
0·01124	31·71	−0·007
0·01405	31·29	−0·010
0·002547	33·71	−0·001
0·00677	32·48	−0·002

c	Λ	Δ_λ	für $\varkappa_0$ nicht korrigiert (Λ)	(Δ_λ)
c) $KC_6H_2(NO_2)_3O$ (Pikrat) ($\varkappa_0 = 42,0 - 43,7 \cdot 10^{-6}$)[1].				
0	56·00			
0·002016	36·21	+0·316	57·89	−0·072
0·003722	42·43	+0·191	54·16	−0·018
0·005578	44·96	+0·134	52·78	−0·006
0·008141	46·44	+0·095	51·81	−0·001
0·01607	47·28	+0·049	49·99	0·000
0·002245	37·44	+0·292	56·86	−0·055
0·01078	47·06	+0·073	51·11	0·000
0·01740	47·28	+0·045	49·77	+0·000
0·009594	46·96	+0·079	51·35	+0·001
0·03439	46·39	+0·015	47·59	−0·006
0·05042	45·16	+0·002	46·00	−0·013
0·08720	42·65	−0·010	43·13	−0·018
0·1312	40·06	−0·019	40·39	−0·026
0·1912	37·07	−0·030	37·29	−0·034
0·2923	32·92	−0·051	33·06	−0·054
0·4095	29·06	−0·056	29·17	−0·058
0·6523	23·30	−0·095	23·35	−0·094
d) Methylenblau ($\varkappa_0 = 45,7 - 46,9 \cdot 10^{-6}$)[1].				
0	45·50			
0·000717	29·41	+0·329	93·16	−1·075
0·003556	39·42	+0·077	52·28	−0·206
0·003903	39·61	+0·071	51·51	−0·191
0·006083	40·69	+0·032	48·20	−0·133

[1]) Die besser leitenden Fraktionen des Lösungsmittels wurden für die höheren Konzentrationen verwendet.

Tabelle 3 (Fortsetzung).

c	Λ	Δ_λ	für $\varkappa_0$ nicht korrigiert	
			(Λ)	Δ_λ
0·01250	40·71	−0·001	44·45	−0·083
0·02384	38·81	0·000	40·77	−0·043
0·04719	36·02	+0·002	37·03	−0·021
0·08470	32·72	+0·004	33·27	−0·008
0·1639	27·97	0·000	28·26	−0·007
0·2596	23·63	−0·003	23·82	−0·008
0·5524	16·23	−0·063	16·31	−0·065

Tabelle 4.
E, molare Gefrierpunkterniedrigung bei runden Konzentrationen.

c (Mol/l)	0	0·01	0·02	0·05	0·1	0·2	0·5	1·0	2·0
KCl	3·85	3·65	3·59	3·53	3·49	3·45	3·47	3·59	3·98
$N(CH_3)_4Cl$ . . .	3·94	3·74	3·68	3·59	3·54	3·56	3·84	4·44	
Kaliumpikrat . .	5·77		5·67	5·60	5·59	5·72	6·00		
Methylenblau . .	3·76	3·56	3·51	3·45	3·45	3·58	4·30		

Tabelle 5. Äquivalentleitfähigkeit bei runden Konzentrationen.

c (Mol/l)	0	0·0005	0·001	0·002	0·005	0·01
KCl	35·82	35·18	34·74	34·20	33·21	32·13
$N(CH_3)_4Cl$ . . .	35·70			33·90	32·91	31·90
Kaliumpikrat . .	56·00		26·40	36·20	44·20	47·00
			[1]) (72·0	58·0	53·1	51·2)[1])
Methylenblau . .	45·5		30·1	35·2	40·4	40·8
			[1]) (87·5	68·0	48·5	44·9[1])

c (Mol/l)	0·02	0·05	0·1	0·2	0·5
KCl	30·92	28·55	26·44	23·70	19·41
$N(CH_3)_4Cl$ . . .	30·71	28·49	26·50	24·21	20·63
Kaliumpikrat . .	47·15	45·15	41·89	36·73	26·69
	[1]) (49·4	46·0	42·4	36·9	26·7)[1])
Methylenblau . .	39·5	35·6	31·7	26·3	17·2
	[1]) (41·7	36·3	32·3	26·5	17·4)[1])

Tabelle 6. Koeffizienten der höheren Glieder.
(Definitionen Gleichung (1), (2) und {16}.)

	b_Λ	$b_\Lambda - V_1^0$	d_Λ	b_λ	d_λ
KCl	−1·06	−1·03	(+0·51)	−0·96	+0·41
$N(CH_3)_4Cl$ . . .	−1·00	−0·89	+0·25	−0·98	+0·38
Kaliumpikrat . .	−1·17	−1·08	(+0·26)	−0·18	+0·04
Methylenblau . .	−1·16	−0·90	0·00	0·0	

[1]) Die Werte dieser Zeile sind nicht für $\varkappa_0$ korrigiert.

Tabelle 7. Partielles Molvolumen aus Dichtemessungen.
(Vgl. Gleichung {16} S. 36.)

	M_1	$\frac{M_1}{1000\,\varrho_0}$	$\frac{\varrho - \varrho_0}{\varrho_0 c}$	V_1^0
KCl	74·56	0·060	+0·033	0·027
$N(CH_3)_4Cl$	109·55	0·089	−0·020	0·109
Kaliumpikrat	267·14	0·216	+0·090	0·126
Methylenblau	319·68	0·259	0·000	0·259

Der Ausdruck Δ_λ ist analog zu Δ_π definiert als

$$\Delta_\lambda \equiv (1 - f_\lambda) - a_\lambda \sqrt{c} \quad (f_\lambda \equiv (\Lambda/\Lambda_0) \tag{4}$$

(Λ = Äquivalentleitfähigkeit). Für 1-1-Elektrolyte ergibt die Theorie von Debye-Hückel-Onsager[1]) allgemein

$$a_\lambda = \frac{0{\cdot}817 \cdot 10^6}{(\varepsilon T)^{3/2}} + \frac{82}{\eta_0 \cdot (\varepsilon T)^{1/2} \cdot \Lambda_0}. \tag{5}$$

Für Ameisensäure bei 8·50° folgt $a_\lambda = 0{\cdot}365 + 26{\cdot}9/\Lambda_0$.

In den Abb. 2 bis 3 sind die so erhaltenen Δ_π- und Δ_λ-Werte gegen die Konzentration c aufgetragen. Außerdem sind die Grenz-

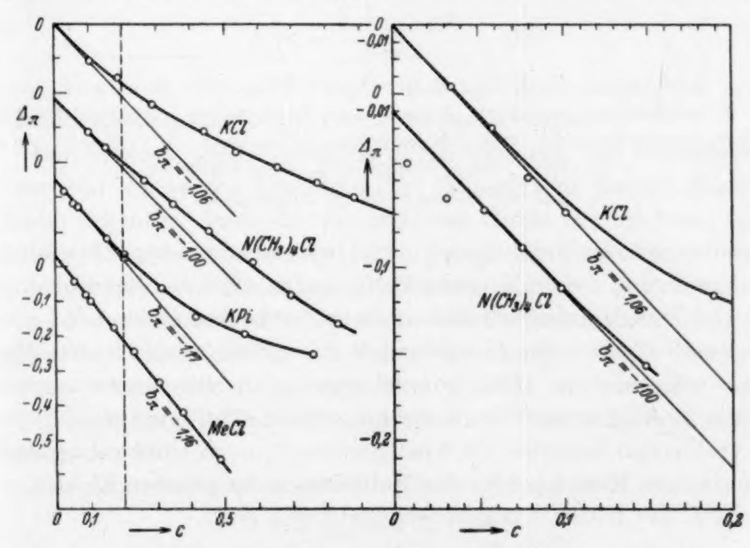


Abb. 2. Gefrierpunktmessungen in wasserfreier Ameisensäure. Δ_π Abweichung des osmotischen Koeffizienten vom theoretischen Grenzgesetz $\Delta_\pi \equiv (1 - f_\pi) - a\sqrt{c}$ (vgl. (1)).

1) Vgl. z. B. L. Ebert, Handbuch der Experimentalphysik, Bd. XII/I, S. 131 f.

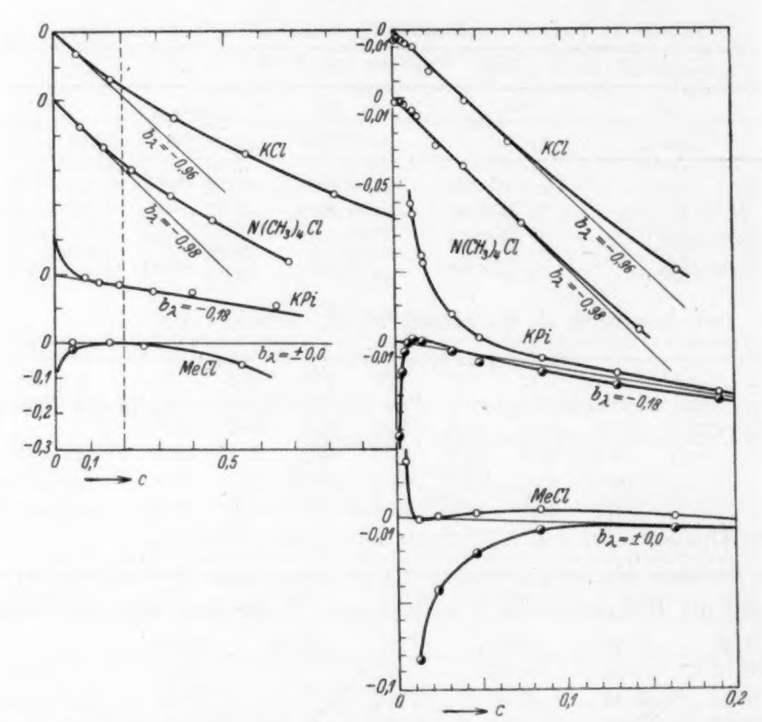


Abb. 3. Leitfähigkeitsmessungen in wasserfreier Ameisensäure. Δ_λ Abweichung des Leitfähigkeitskoeffizienten vom theoretischen Grenzgesetz $\Delta_\lambda \equiv (1-f_\lambda) - a_\lambda \sqrt{c}$ (vgl. (2)); ○ für $\varkappa_0$ korrigiert, ◒ nicht korrigiert. Auf der Ordinate ist Δ_λ aufgetragen.

tangenten mit den Neigungen b_π und b_λ eingezeichnet (vgl. (1) und (2)). Zur Festlegung dieser Neigungskoeffizienten sind die Messungen bei den kleinsten Konzentrationen entscheidend. Daher sind diese, wo nötig, rechts neben den Hauptfiguren in fünffach vergrößertem Maßstab wiedergegeben. Die Abweichungen von den Grenztangenten werden im allgemeinen bei Konzentrationen $c > 0{\cdot}1$ norm. merklich. Zur Diskussion bedürfen die Koeffizienten b_π noch einer zahlenmäßig geringfügigen Korrektur für das Molvolumen der gelösten Elektrolyte. Die nach der früher[1]) gegebenen Gleichung (16)

$$\frac{V_1^0}{1000} = \frac{M_1}{1000\,\varrho_0} - \frac{\varrho - \varrho_0}{\varrho_0 \cdot c} \tag{16}$$

berechneten Molvolumina V_0' sind in Tabelle 7 aufgeführt.

[1]) J. Lange und E. Herre, loc. cit., S. 341ff. Gleichung (7) bis (16).

In einzelnen Fällen gelingt die Darstellung der Meßergebnisse bis $c = 1$ norm. durch Hinzunahme eines weiteren Gliedes $d \cdot c^{3/2}$ entsprechend (1) und (2). Die Koeffizienten b und d sind in Tabelle 6 zusammengestellt. Die Diskussion der Meßergebnisse beschränkt sich auf die Koeffizienten b.

III. Diskussion der Ergebnisse.

Unter Berücksichtigung der endlichen Ausdehnung der Ionen mit dem Radius r kommen DEBYE und HÜCKEL[2]) für den osmotischen Koeffizienten 1-1-wertiger Elektrolyte zu der Gleichung

$$1 - f_\pi = a_\pi \sqrt{c} \cdot f\left(\frac{r}{a}\right). \tag{6}$$

Hierbei ist

$$a = 0{,}281 \cdot 10^{-9} \sqrt{\frac{(\varepsilon T)}{2 c_0}} \tag{7}$$

ein Maß für die Ausdehnung der Ionenatmosphäre und

$$f\left(\frac{r}{a}\right) = 1 - \frac{3}{2}\left(\frac{r}{a}\right) + \frac{9}{5}\left(\frac{r}{a}\right)^2. \tag{8}$$

Rechnet man mit den ersten beiden Gliedern von (8), so wird aus (6)

$$1 - f_\pi = a_\pi \sqrt{c} + b_\pi(r) \cdot c \tag{9}$$

mit

$$b_\pi(r) = -\frac{1{,}05 \cdot 10^6}{(\varepsilon T)^2} \cdot r \cdot 10^8 \tag{10}$$

einem Ausdruck, der recht empfindlich auf Änderungen von ε, der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels, reagiert.

Der Versuch, diese Gleichung durch Variation des Ionenradius r in ein und demselben Lösungsmittel (Wasser) zu prüfen, führt zu keinem Ergebnis, denn die verschiedene Größe der nackten Ionen wird durch Solvatation weitgehend ausgeglichen und zwar zu einem von vornherein aus Ionenbeweglichkeiten usw. nur roh bekannten Wert. Außerdem reagiert $b_\pi(r)$ als lineare Funktion von r nicht sehr empfindlich. Zweckmäßig ist daher der Ausdruck εT durch Benutzung verschiedener Lösungsmittel meßbar zu variieren, zumal $b_\pi(r, \varepsilon T)$ als quadratische Funktion von εT hierauf empfindlicher reagiert.

Für Ameisensäure ist mit $T = 281{,}6$ und $\varepsilon_{281 \cdot 6} = 61$

$$(\varepsilon T)^2_{HFo} = 2{,}95 \cdot 10^8$$

und für Wasser mit $T = 273{,}2$ und $\varepsilon_{273 \cdot 2} = 88{,}37$

$$(\varepsilon T)^2_{H_2O} = 5{,}81 \cdot 10^8,$$

1) Vgl. z. B. A. EUCKEN, Grundriß der physikalischen Chemie. 4. Aufl. S. 515f.

also gerade doppelt so groß. Für die Alkalihalogenide als ideale Elektrolyte findet man[1]) in Wasser im Mittel $(b_\pi)_{\text{id.}} = -0{\cdot}5$ bis $-0{\cdot}6$, in Ameisensäure ist demnach zu erwarten $(b_\pi)_{\text{id.}} = -1{\cdot}0$ bis $-1{\cdot}1$, sofern die Ionenradien in beiden Lösungsmitteln annähernd gleich sind.

Nach Tabelle 6, Spalte 3 liegen die experimentellen Werte für $b_\pi - V_1^0$ bei sämtlichen untersuchten Elektrolyten zwischen $-0{\cdot}9$ und $-1{\cdot}1$, in völliger Übereinstimmung mit der Erwartung. Man kann sie demnach als ideale Elektrolyte ansehen und feststellen, daß ihr thermodynamisches Verhalten bis zu 0·1 norm. Lösungen durch die elektrostatischen Ansätze unter Berücksichtigung der Ionengröße (wie in Wasser im Durchschnitt 3 Å) vollständig wiedergegeben wird.

Für die b_λ-Werte idealer Elektrolyte ergab sich in wässerigen Lösungen die empirische Beziehung (3). Für KCl und $N(CH_3)_4Cl$ gilt sie nach Tabelle 6, Spalte 3 und 5 recht genau auch in Ameisensäure. Den gleichen Wert geben auch die Messungen von SCHLESINGER und Mitarbeitern[2]) an einer Reihe von Formiaten mit einwertigen Kationen bei 25°. Die Messungen wurden jetzt in gleicher Weise wie die eigenen ausgewertet und in Abb. 4 und Tabelle 8 zusammengestellt. Bei den kleinsten Konzentrationen treten mitunter

Tabelle 8. Λ_0 Grenzwerte der Äquivalentleitfähigkeit.

	HCl	$LiFo$	$NaFo$	KCl	KFo	KPi	$RbFo$	$CsFo$	NH_4Fo	$N(CH_3)_4Cl$	$NH_3C_6H_5Fo$	$MeCl$
8·50°[2])	(45·7)	(42·5)	(44·1)	35·8	(46·3)	56·0	(46·3)	(43·2)	(47·1)	35·7	(43·8)	45·5
25°[3])	80	74·3	77·2	(62·7)	81·2	(98·0)	81·1	75·4	82·4	(62·5)	76·6	(79·5)

Die geklammerten Zahlen sind nach der WALDENschen Regel mit den in Tabelle 1 gegebenen Zähigkeiten η_0 umgerechnet.

Abweichungen von der Grenztangente auf, die wohl auf systematische Fehler infolge der damals noch nicht so weit entwickelten Meßtechnik zurückzuführen sind. Wegen des Temperaturunterschiedes sind die SCHLESINGERschen b_λ-Werte durchschnittlich um 0·1 größer. Das entspricht der Änderung von $(\varepsilon T)^2$ in (10).

[1]) J. LANGE, loc. cit. 1936. [2]) Eigene Messungen bei 8·50°. [3]) Messungen von SCHLESINGER und Mitarbeitern lo. cit. bei 25°.

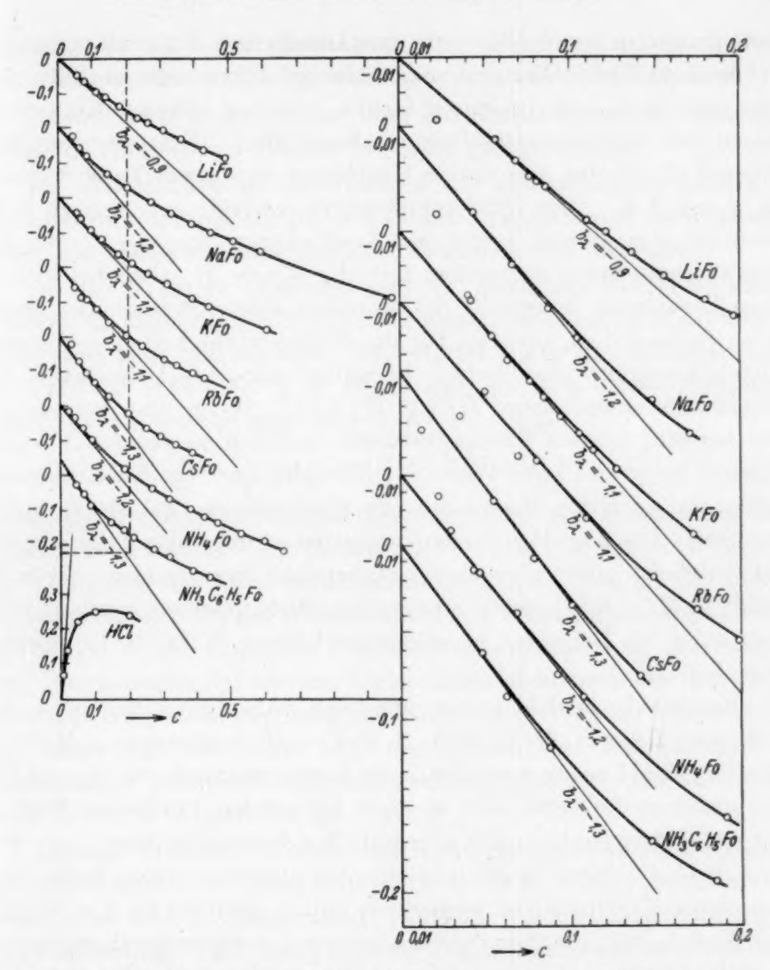


Abb. 4. Leitfähigkeitsmessungen von SCHLESINGER und Mitarbeitern, loc. cit. Auf der Ordinate ist Δ_λ aufgetragen.

Es liegt demnach die Vermutung nahe, daß die Regel

$$(b_\lambda)_{\text{id.}} = (b_\pi)_{\text{id.}} \tag{3}$$

für 1-1-wertige Elektrolyte allgemein gültig ist. Hierauf wird in einer späteren Arbeit zurückzukommen sein.

Beim Kaliumpikrat tritt Solvolyse ein nach dem Schema

$$Pi^- + HFo \rightleftarrows HPi + Fo^-, \tag{I}$$

und zwar ist das Gleichgewicht weitgehend nach rechts verschoben.

Es liegt also in erster Näherung eine Lösung von Kaliumformiat vor, welche äquivalente Mengen undissoziierter Pikrinsäure enthält. Die Lösungen sind auch praktisch farblos, erst bei höheren Konzentrationen ist schwache Gelbfärbung bemerkbar. Entsprechend dem Schema (I) ist der osmotische Koeffizient in diesem Falle definiert als $f_\pi = E/3\,E_0$. Die Gefrierpunktkurve verläuft im übrigen vollkommen normal und ergibt als Koeffizienten $b_\pi = -1{\cdot}1$. Bei der Leitfähigkeit treten Anomalien auf, die Werte Δ_λ gehen bei kleinen Konzentrationen unterhalb des kryoskopischen Meßbereichs gegen $\pm\infty$ (je nachdem, ob man für die Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels korrigiert oder nicht). Es erfolgt also eine Dissoziation der Pikrinsäure entsprechend $HPi \rightleftarrows H^+ + Pi^-$. Wenn man von diesem erst bei sehr kleinen Konzentrationen merklich werdenden Vorgang absieht, bleibt der hohe Wert $\Lambda_0 = 56$ auffallend, für Kaliumformiat sollte man nach den Messungen von Schlesinger (Tabelle 8) nur 46 erwarten. Ob hier Polymerisationsprozesse mitwirken, die nur die Leitfähigkeit, nicht aber den Gefrierpunkt beeinflussen, wie z. B. $2\,HPi \rightleftarrows H^+ + HPi_2^-$, muß einstweilen offen gelassen werden, wäre aber nach den Befunden in wässeriger Lösung (S. 28) nicht unwahrscheinlich.

Bei Methylenblau liegt praktisch vollständige Solvolyse vor nach dem Schema $Me^+ + HFo \rightleftarrows MeFo + H^+$ und ferner $x\,MeFo \rightarrow (MeFo)_x$. Die Lösung enthält also an Ionen praktisch nur H^+ und Cl^- und daneben die mehr oder weniger kolloidalen Partikeln $(MeFo)_x$. Für den Gefrierpunkt ergibt sich deshalb der normale Wert $b_\pi = -1{\cdot}1$, denn die kolloidalen Teilchen spielen hier praktisch keine Rolle. Der osmotische Koeffizient ist wieder wie üblich definiert als $f_\pi = E/2\,E_0$. Der Wert b_λ liegt hingegen höher als normal, entsprechend geringeren Leitfähigkeiten; das ist auf die verhältnismäßig starke Zunahme der Viscosität zurückzuführen. Dafür, daß die Solvolyse unter Bildung von H^+ und Cl^- erfolgt, spricht die Grenzleitfähigkeit $\Lambda_0 = 45{\cdot}5$, die nach Umrechnung auf 25° mit dem aus den Messungen von Schlesinger und Mitarbeitern an HCl berechneten Wert übereinstimmt. Hingegen paßt der Wert $b_\pi = -1{\cdot}16$ nicht zu dem b_λ von HCl. Dies ist nach Abb. 4 stark positiv, HCl wäre hiernach in $HCOOH$ nur eine mittelstarke Säure. Dieser Befund bedarf allerdings der Nachprüfung, denn die nach den Schlesingerschen Messungen berechnete HCl-Kurve biegt schon bei auffallend geringen Konzentrationen nach unten um. Die Polymerisation des $MeFo$ steht in Parallele zu den

Befunden in wässeriger Lösung (S. 28), allerdings polymerisieren dort nicht nur die Neutralmoleküle, sondern auch die Kationen.

Zusammenfassend kann über die Ameisensäure als Lösungsmittel im Vergleich zu Wasser folgendes gesagt werden:

Im wesentlichen ist der Zustand der ameisensauren Lösungen durch die makroskopischen physikalischen Konstanten der Ameisensäure, wie Dielektrizitätskonstante, Zähigkeit usw. bestimmt.

In chemischer Hinsicht sind es besonders Solvolysegleichgewichte im klassischen Sinne, welche gegenüber wässerigen Lösungen verschoben sind und dadurch hervortreten. Für das Gleichgewicht $Pi^- + HFo \rightleftarrows HPi + Fo^-$ z. B. ergibt sich mit dem Massenwirkungsgesetz für den Solvolysengrad $x \equiv (c_1 - c_{Pi^-})/c_{Pi^-}$:

$$x^3 + x^2\left(\frac{K_0}{K_1} + \frac{c_1}{K_1} + 1\right) + x\left(\frac{K_0}{K_1} - \frac{c_0 K_0}{K_1^2} + \frac{c_1 K_0}{K_1^2}\right) - \frac{c_0 K_0}{K_1^2} = 0, \quad (11)$$

wobei sich der Index 0 auf das Lösungsmittel, der Index 1 auf den gelösten Stoff bezieht. Als Parameter tritt also der Ausdruck K_0/K_1, das Verhältnis der Dissoziationskonstanten auf. Nun ist die Dissoziationskonstante K_0 der Ameisensäure um 8 Zehnerpotenzen größer als die des Wassers und die Dissoziationskonstanten K_1 der Säuren bzw. Basen wegen der kleinen Dielektrizitätskonstante der Ameisensäure um einige Zehnerpotenzen kleiner als in Wasser. Demzufolge sind Ionen wie das Pikrat oder das Kation des Methylenblaus in Ameisensäure praktisch vollständig solvolysiert, während in Wasser keine Solvolyse bemerkbar ist.

Die auf VAN DER WAALSschen Kräften beruhenden Polymerisationsgleichgewichte dieser beiden Ionen, die in Wasser stark hervortreten, sind auch in Ameisensäure deutlich, wenigstens bei Methylenblau. Allerdings wird der Vergleich durch die Solvolyse erschwert.

Ein wichtiger Unterschied der beiden Lösungsmittel in dieser Hinsicht ist beim $N(CH_3)_4Cl$ festzustellen: Während in Wasser schon in 0·01 norm. Lösung 1%, d. h. in 0·1 norm. Lösung etwa 10% der Ionen zu Paaren assoziiert sind[1]), sind in Ameisensäure bis zu 0·1 norm. Lösung überhaupt keine Assoziationserscheinungen bemerkbar, obwohl die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels hier wesentlich kleiner ist. Das widerspricht der allgemeinen Regel, wonach die Dissoziationskonstante eines Elektrolyten mit der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels ansteigt.

---

[1]) J. LANGE, loc. cit., 1938.

Nun ist die Affinität der NR_4-Ionen mit ihrer rein paraffinischen Außenhaut zu einem organischen Lösungsmittel wie Ameisensäure wesentlich größer als zu Wasser. Die festere Solvatation stabilisiert deshalb diese Ionen in Ameisensäure, in Wasser dagegen tritt teilweise Assoziation zu Neutralmolekülen auf. Allgemein kann ein Ion seine Restvalenzen absättigen a) mit seinesgleichen durch Bildung von Doppelionen bzw. Polymerisaten, b) mit dem Gegenion durch Bildung von Ionenpaaren bzw. Neutralmolekülen, c) mit dem Lösungsmittel durch Bildung von Solvatationskomplexen. Je größer die Affinität zum Lösungsmittel ist, um so mehr treten die Reaktionen a) und b) zurück, d. h. um so mehr nähert sich der Zustand dem des idealen Elektrolyten, wie das Beispiel des $N(CH_3)_4Cl$ belegt.

Weitere Arbeiten in dieser Richtung sind in Vorbereitung. Die Durchführung der vorliegenden wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und die Carl-Zeiß-Stiftung ermöglicht. Ich gestatte mir hierfür meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Zeitumsatzformeln für heterogene Reaktionen an Phasengrenzen fester Körper.

1. Die Entwicklung der mathematischen Methode und die Herleitung von Flächenumsatzformeln.

Von

Kurt L. Mampel.

(Mit 2 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 16. 5. 40.)

Es werden in der Einleitung die hauptsächlichsten Vorstellungen über die Kinetik heterogener Reaktionen aufgezählt. Unter gewissen vereinfachenden Annahmen sind bisher Umsatzformeln entweder nur für die Induktionsperiode, oder nur für die Hauptperiode gegeben worden. In der vorliegenden Arbeit wird der wesentliche Kern der bisherigen Vorstellungen herausgeschält. Aus ihm als Voraussetzung wird zunächst an Hand eines einfachen Beispiels eine mathematische Methode entwickelt, die es gestattet, die Umsatzformeln für Induktionsperiode und Hauptperiode einheitlich zu behandeln ohne weitere Annahmen. In einer späteren Arbeit wird diese mathematische Methode verwendet, um das t^4-Gesetz für die Induktionsperiode und die verschiedenen Typen der Umsatzgleichung für die Hauptperiode abzuleiten. Gleichzeitig ergeben sich noch weitere Folgerungen für die Kinetik heterogener Reaktionen.

Einleitung.

Die chemischen Umsetzungen in der homogenen Phase haben in der physikalischen Chemie bis in die jüngste Vergangenheit hinein eine bedeutendere Rolle gespielt als die Phasengrenzreaktionen. Gerade auch ihr zeitlicher Ablauf ist verhältnismäßig gut untersucht und theoretisch eingehend untermauert worden, so daß das nötige geistige Werkzeug zur Erkenntnis derartiger Vorgänge zur Verfügung steht. Das ist für Phasengrenzreaktionen nicht der Fall. Zwar ist hier besonders in den letzten Jahren viel experimentelles Material zusammengetragen worden, ohne daß aber, trotz ihrer hervorragenden praktischen Bedeutung, eine grundlegende Erörterung der theoretischen Behandlungsweise solcher Vorgänge geschaffen wurde.

Die Notwendigkeit einer solchen Erörterung erhellt daraus, daß es sich um Vorgänge handelt wie das Rosten des Eisens, die Verzunderung und Korrosion der Metalle, das Rösten der Erze und ihre Reduktion zu Metallen, die Zersetzung der Carbonate (Kalkbrennen), die Entwässerung von Hydraten und polymorphe Umwandlungen.

Schließlich gehören in gewissem Sinne hierher auch Vorgänge wie die Verbrennung der Kohle, die Verdampfung fester Körper und ihre Auflösung in Flüssigkeiten. Von Wichtigkeit können die hier angestellten Überlegungen auch für die Explosion fester Sprengstoffe werden [1]).

Ein bedeutungsvoller Vorstoß zur Deutung der zahlreichen im Schrifttum vorliegenden Messungen an solchen Vorgängen gelang VOLMER [2]). Es ist aber noch nicht gelungen, den zeitlichen Ablauf der betrachteten heterogenen Reaktionen zu berechnen. Es soll in dieser Arbeit versucht werden, mathematische Methoden zu entwickeln, die es gestatten, diese Lücke zu schließen.

Um die Zeitumsatzkurven der oben gekennzeichneten heterogenen Reaktionen theoretisch zu deuten, ist unter anderen folgende, durch mannigfache Erfahrungstatsachen gestützte Vorstellung entwickelt worden: Auf der Oberfläche eines festen Körpers bilden sich Reaktionszentren. Von den Zentren aus frißt sich die Reaktion in das Innere des festen Körpers hinein. Die Trennungsfläche der bereits zersetzten gegen die noch nicht zersetzte Substanz rückt mit konstanter Geschwindigkeit vor in die noch unzersetzte Substanz hinein. Diese Annahme der konstanten Wachstumsgeschwindigkeit ist gleichwertig der bekannten anderen Annahme von LANGMUIR [3]), daß die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Größe der Trennungsfläche zwischen zersetzter und unzersetzter Substanz sei.

In einer Reihe von Arbeiten haben BRADLEY, COLVIN und HUME [4]) die obige Vorstellung weiter ausgebaut und haben unter gewissen einschränkenden Grenzbedingungen aus ihr Zeitumsatzformeln hergeleitet. Bei diesen Überlegungen spielen folgende Faktoren eine Rolle:

1. Form und Größe der reagierenden Teilchen.
2. Das Keimbildungsgesetz.
3. Die konstante Wachstumsgeschwindigkeit.

---

[1]) Siehe K. FISCHBECK, Technische Reaktionsgeschwindigkeit. Der Chemie-Ingenieur, Band III/1. Leipzig 1937. [2]) M. VOLMER, Kinetik der Phasenbildung. Dresden 1939. [3]) LANGMUIR, J. Amer. chem. Soc. **38** (1916) 2263. [4]) (I) HUME und COLVIN, Philos. Mag. **8** (1929) 589. (II) HUME und COLVIN, Proc. Roy. Soc. London (A) **125** (1929) 635. (III) BRADLEY, COLVIN und HUME, Philos. Mag. **14** (1932) 1102. (IV) BRADLEY, COLVIN und HUME, Proc. Roy. Soc. London (A) **137** (1932) 531.

Der Gesamtverlauf der Reaktion soll hier in zwei Abschnitte zerlegt werden:

1. Die Induktionsperiode; in ihr bilden sich Keime und breiten sich aus. Es ist dabei meist eine starke Selbstbeschleunigung der Reaktion zu beobachten.

2. Die Hauptperiode; hier erfolgt das Weitervorrücken einer bereits ausgebildeten Trennungsfläche zwischen zersetzter und unzersetzter Substanz mit konstanter Wachstumsgeschwindigkeit.

Zwei weitere bei FISCHBECK und SPINGLER[1]) erwähnte Reaktionsabschnitte, die Einstellung der Oberfläche und die Nachreaktion interessieren in dem hier dargestellten Zusammenhang nicht. Ebenso werden Diffusionsvorgänge und eine Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Fremdstoffe außer Acht gelassen.

Für die reagierenden festen Körper haben die genannten Autoren bei den Ableitungen ihrer Zeitumsatzgleichungen als verschiedene geometrische Formen dünne Plättchen und Kugeln zugelassen. Die benutzten Annahmen und die daraus hergeleiteten Formeln werden nun für die beiden Formen im einzelnen aufgezählt:

a) Dünne Plättchen.

Zunächst wird angenommen: Keime werden nur auf dem Rand der Plättchen und zwar gleichzeitig auf dem ganzen Rand gebildet. Dann besteht die weitere Reaktion nur in einem konzentrischen Vorrücken der Reaktionszone vom Rand her gegen die Mitte der Plättchen zu. Aus der Wachstumsgeschwindigkeit und den Abmessungen der Plättchen können leicht für rechteckige (1) oder kreisförmige (2) Plättchen folgende beide Umsatzformeln hergeleitet werden[2]):

$$x = \frac{2\,k_2 t}{l b}(l + b - 2\,k_2 t), \tag{1}$$

$$x = \frac{2\,k_2 t}{r} - \frac{k_2^2 t^2}{r^2}. \tag{2}$$

Dabei bedeuten:

x den relativen Umsatz in Bruchteilen des maximalen theoretischen Umsatzes.

k_2 die konstante Wachstumsgeschwindigkeit.

l die Länge der rechteckigen Plättchen.

---

[1]) FISCHBECK und SPINGLER, Z. anorg. allg. Chem. **241** (1939) 209.

[2]) loc. cit. (II), S. 644, 645.

b die Breite der rechteckigen Plättchen.
r den Radius der kreisförmigen Plättchen.
t die Laufzeit der Reaktion.

Die Bedeutung der Bezeichnungen wird im folgenden beibehalten.

Die beiden Formeln (1) und (2) geben die Erfahrung nicht gut wieder. Die Annahme der gleichzeitigen Keimbildung auf dem gesamten Rand war zu weitgehend.

Ausgehend von der neuen Annahme einer Keimbildung analog zum radioaktiven Zerfallsgesetz werden zunächst für die Induktionsperiode Umsatzformeln hergeleitet und zwar einmal für Keimbildung an beliebigen Stellen auf dem ganzen Rand (3), dann für Keimbildung nur in den Ecken (4). Es ergeben sich die beiden Formeln[1]):

$$x = \frac{\pi k_2^2 k_1 (l+b)}{l b} \int_0^t (t-s)^2 \cos\left((2 k_1 k_2)^{1/2} s\right) ds, \tag{3}$$

$$x = \frac{\pi n_0 k_2^2 \left(1 - \frac{2}{n_0}\right)}{2 F_0} \left(t^2 - \frac{2t}{k_1} + \frac{2}{k_1^2} - \frac{2 e^{-k_1 t}}{k_1^2}\right). \tag{4}$$

Die neuen Konstanten bedeuten:
k_1 die Keimbildungskonstante,
s die Entstehungszeit eines Keimes,
n_0 die Zahl der Ecken und damit der Keime auf einem Plättchen,
F_0 den maximalen theoretischen Umsatz eines Plättchens.

Formel (3) wird sofort verworfen; Formel (4) gibt die Erfahrung bei der Entwässerung von $2\,KHC_2O_4 \cdot H_2O$ gut wieder. An derselben Substanz wurde die Annahme der konstanten Wachstumsgeschwindigkeit durch mikroskopische Messung nachgeprüft und bestätigt gefunden.

Für die Hauptperiode der Reaktion wird aus dem zum radioaktiven Zerfall analogen Keimbildungsgesetz eine Zeitumsatzformel hergeleitet unter Heranziehung der vereinfachenden Hilfsannahme: Die Keimbildung soll auf jedem einzelnen Korn sofort die gesamte Oberfläche überdecken, aber für verschiedene Körner zu verschiedenen Zeiten erfolgen. Das ergibt die folgenden beiden Formeln[2]):

$$x = \frac{2 k_2}{d}\left(t + \frac{e^{-k_1 t} - 1}{k_1}\right) \quad \text{für: } 0 \leqq t \leqq \frac{d}{2 k_2}, \tag{5a}$$

[1]) loc. cit. (IV), S. 538, 539. [2]) loc. cit. (IV), S. 534, 535.

$$x = 1 + \frac{2k_2}{k_1 d}(1 - e^{k_1 d/2k_2})\, e^{-k_1 t} \quad \text{für: } \frac{d}{2k_2} \leqq t. \tag{5b}$$

Es bedeutet:

d die Dicke der Plättchen.

Die beiden Formeln (5a) und (5b) geben die experimentellen Erfahrungen über die Entwässerung von $CaCO_3 \cdot 6\,H_2O$ gut wieder.

b) Kugeln.

Es wurden von den genannten Autoren folgende drei Fälle durchgerechnet:

1. Die Keimbildung findet bei allen Kugeln gleichzeitig statt und erfolgt so, daß sofort die ganze Oberfläche einer Kugel von Keimen überdeckt wird[1]). Damit kommt:

$$x = 3\frac{k_2 t}{r} - 3\left(\frac{k_2 t}{r}\right)^2 + \left(\frac{k_2 t}{r}\right)^3. \tag{6}$$

2. Die Keimbildung findet wieder bei allen Kugeln gleichzeitig, aber jeweils nur an einem Punkte der Oberfläche statt[1]). Es kommt:

$$x = \frac{1}{2}\left(\frac{k_2 t}{r}\right)^3 - \frac{3}{16}\left(\frac{k_2 t}{r}\right)^4. \tag{7}$$

3. Die Keimbildung gehorcht einem zum radioaktiven Zerfallsgesetz analogen Gesetz. Dabei werden die Kugeln als sehr klein angenommen. So sollte kommen[1]):

$$x = 1 - e^{-k_1 t}. \tag{8}$$

Die Verfasser versuchten an der Umwandlung des monoklinen in den rhombischen Schwefel durch passende Wahl der Teilchengröße alle drei Fälle zu realisieren. Im großen und ganzen erhielten sie mit den Formeln übereinstimmende Ergebnisse.

Umsatzkurven, die sich in der Hauptperiode durch Gleichung (8) gut darstellen lassen, wurden von Hinshelwood und Mitarbeitern[2]) an Silberoxalat gefunden. Würde die Reaktion dem monomolekularen Schema genau folgen, so dürfte keine Induktionsperiode auftreten. Später fand aber Bauernfeind[3]) auch für diese Reaktion eine Induktionsperiode, so daß sich immer wieder die typische, S-förmige Gestalt der Umsatzkurven heterogener Reaktionen ergibt.

---

[1]) loc. cit. (I), S. 591. [2]) Hinshelwood und Macdonald, J. chem. Soc. London (II) **1925**, 2123. [3]) A. Bauernfeind, Diss. Heidelberg 1939. (Unveröffentlicht.)

Dieselben drei Formeln werden später in der Dissertation von Bauernfeind[1]) nochmals gegeben; die Gleichung (6) erscheint in der folgenden bekannteren Gestalt[2]):

$$\frac{k_2 t}{r} = 1 - \sqrt[3]{1 - x} \tag{9}$$

Schließlich rechnen die englischen Verfasser für die Kugel auch noch die Annahme der allmählichen Keimbildung analog zum radioaktiven Zerfallsgesetz durch, und zwar wieder unter der vereinfachenden Annahme, daß die Keimbildung auf einer Kugel, wenn sie überhaupt einmal eintritt, gleich die ganze Oberfläche mit Keimen überzieht. Es kommen zwei Umsatzformeln für zwei Zeitintervalle heraus[3]):

$$\left.\begin{aligned} x = 1 &+ \left[\frac{3k_2}{k_1 r} + 6\left(\frac{k_2}{k_1 r}\right)^2 + 6\left(\frac{k_2}{k_1 r}\right)^3\right] e^{-k_1 t} - \left[\left(\frac{r - k_2 t}{r}\right)^3\right. \\ &\left. + \frac{3k_2}{k_1 r}\left(\frac{r - k_2 t}{r}\right)^2 + 6\left(\frac{k_2}{k_1 r}\right)^2\left(\frac{r - k_2 t}{r}\right) + 6\left(\frac{k_2}{k_1 r}\right)^3\right]. \end{aligned}\right\} \tag{10a}$$

Für:

$$0 \leqq t \leqq \frac{r}{k_2}.$$

$$x = 1 - e^{-k_1 t}\left[6\left(\frac{k_2}{k_1 r}\right)^3 e^{k_1 r/k_2} - 3\left(\frac{k_2}{k_1 r}\right) - 6\left(\frac{k_2}{k_1 r}\right)^2 - 6\left(\frac{k_2}{k_1 r}\right)^3\right]. \tag{10c}$$

Für

$$\frac{r}{k_2} \leqq t.$$

Um diese beiden Gleichungen an der Erfahrung zu prüfen, muß wie auch in allen früheren Fällen eine Nullpunktskorrektion für die Zeit angebracht werden, weil bei heterogenen Reaktionen der genaue Nullpunkt der Zeitachse nie direkt durch das Experiment erfaßt werden kann. Die beobachtete Zeit t_b ist gegenüber der natürlichen Reaktionszeit t immer mit einem unbekannten Fehler t_0 behaftet. Es müßte also strenggenommen für t immer $t_b - t_0$ geschrieben werden, wobei t_0 eine durch den Versuch zu ermittelnde Konstante bleibt. Durch graphische Auswertung der beobachteten Hauptperiode kann man die Nullpunktskorrektion ermitteln. Damit kann dann auch in der Induktionsperiode mit der natürlichen Reaktionszeit gerechnet werden. Es ergibt sich, daß hierbei der berechnete gegenüber dem beobachteten Umsatz stets als zu niedrig ausfällt; die Verfasser führen dies auf die fehlerhafte Annahme einer gleichzeitigen Keimbildung auf der gesamten Oberfläche eines jeden einzelnen Teilchens zurück[4]).

---

[1]) A. Bauernfeind, loc. cit. [2]) Fischbeck und Schnaidt, Z. Elektrochem. **38** (1932) 199, 295, 649, 731, 769; **39** (1933) 316. [3]) loc. cit. (III), S. 1108. [4]) Anm. 4, S. 44.

Für die Induktionsperiode haben FISCHBECK und SPINGLER durch doppelt logarithmisches Auftragen ihrer Versuchsergebnisse aus diesen ein t^4-Gesetz hergeleitet und durch eine einfache arithmetische Überlegung auch plausibel gemacht. Diese Überlegung benutzt als Voraussetzung wieder die obigen Annahmen von allmählicher Keimbildung und konstanter Wachstumsgeschwindigkeit[1]).

Es wird im folgenden versucht, Formeln für die betrachteten heterogenen Reaktionen herzuleiten allein aus den beiden Voraussetzungen eines Keimbildungsgesetzes analog zum radioaktiven Zerfall und der konstanten Wachstumsgeschwindigkeit ohne weitere, wesentlich vereinfachende Hilfsannahmen. Es müssen dann in einem Gedankengang und womöglich in einer Formel die Umsatzgleichungen für die Induktionsperiode und die für die Hauptperiode zusammengefaßt werden.

Die grundsätzlichen mathematischen Entwicklungen.

An Hand des einfachen Beispieles des die ganze Ebene überdeckenden unendlich dünnen Körpers werden die grundlegenden mathematischen Vorstellungen entwickelt, welche die gesuchten Zeitumsatzformeln zu berechnen gestatten.

Es werden zuvor nochmals die benutzten Voraussetzungen formuliert:

1. Auf einer Ebene entstehen Keime nach einem zum radioaktiven Zerfallsgesetz analogen Bildungsgesetz:

$$dN_s = k_1 N_0 (1-x) ds. \tag{11}$$

Es bedeuten:

x den Bruchteil der zur Zeit s schon zersetzten Fläche.

N_s die mittlere Anzahl der auf der Einheitsfläche bis zur Zeit s schon in Wirkung getretenen Keime.

N_0 die mittlere Anzahl der auf der Einheitsfläche schon vor Eintritt der Reaktion für die Keimbildung vorgebildeten Stellen, kurz die Keimdichte.

Für die Stellen der noch nicht in Wirkung getretenen Keime wird die Annahme vollkommen unregelmäßiger Lage auf der Ebene gemacht. Die Lage soll aber immerhin noch so gleichmäßig sein, daß für genügend große Flächen von einer konstanten Keimdichte gesprochen werden kann.

---

[1]) FISCHBECK und SPINGLER, loc. cit.

2. Von den Keimen aus überwachsen kreisförmige Scheibchen die Ebene. Die Länge der Radien wächst proportional der Zeit. Es gilt also:

$$r = k_2(t - s). \tag{12}$$

Dabei bedeuten, wie schon festgesetzt:

s den Entstehungszeitpunkt eines Keimes,
t den Beobachtungszeitpunkt.

Dann ist $(t - s)$ die Zeitspanne, die einem im Zeitpunkt s entstandenen Scheibchen bis zum Zeitpunkt t für das Wachstum zur Verfügung stand.

Es wird nach der Größe des Bruchteils x, der zur Zeit t schon überwachsenen Fläche gefragt, wenn zur Zeit $t = 0$ die Fläche noch völlig unversehrt war. Man könnte daran denken, diesen Bruchteil einfach durch Integration über die von den einzelnen Keimen ausgewachsenen Kreisscheibchen zu erhalten. Das würde zu dem Integral führen:

$$x = \int_0^t k_2^2 \pi (t - s)^2 k_1 N_0 (1 - x_s) ds. \tag{13}$$

Ein ähnlicher Ansatz liegt den Formeln (3) und (4) von Bradley, Colvin und Hume zugrunde.

Die Formel (13) liefert aber von einem bestimmten Zeitpunkt an zu große Werte für den Umsatz, weil nach einer gewissen Zeit die einzelnen Kreisscheibchen sich überschneiden. Dann würden die doppelt oder mehrfach überdeckten Flächenteile auch entsprechend oft mitgezählt, während sie in Wirklichkeit nur einmal zersetzt werden können.

Um die Mehrfachüberdeckung auszuschalten, wird eine Wahrscheinlichkeitsbetrachtung durchgeführt. Das zur Zeit t entstandene Bild der Ebene mit allen bis dahin schon entstandenen Kreisscheibchen und deren sämtlichen Überschneidungen kann man sich auf eine zweite Art entstanden denken. Von jedem einzelnen in diesem Bild enthaltenen Kreisscheibchen denkt man sich ein kongruentes Konfettischeibchen ausgeschnitten. Alle solche Konfettischeibchen werden auf die noch unzersetzte Ebene geworfen so, daß die Mittelpunkte unter sich kongruenter Scheibchen in dem schon erwähnten Sinne (siehe oben) unregelmäßig auf der Ebene verteilt sind. Das durch das Werfen entstehende Bild weicht in einem Punkt von dem ursprünglichen Bild ab: Es können kleinere Scheibchen ganz innerhalb größerer Scheibchen fallen. Das kann im ersten Bild nicht geschehen; denn

es würde bedeuten, daß ein Keim in der schon zersetzten Fläche entstanden ist. Es würde also im zweiten Bild eine zu kleine Fläche überdeckt sein. Der Fehler kann dadurch ausgeglichen werden, daß man von den kleineren Konfettischeibchen mehr Exemplare auf die Ebene wirft, als im ursprünglichen Bild enthalten sind. Es entsteht also die Frage nach der notwendigen Anzahl der Konfettischeibchen bestimmter Größe.

Die Anzahl von Konfettischeibchen mit dem Radius $k_2(t-s)$ ergibt sich aus der folgenden Überlegung: Man geht von dem Momentbild der Ebene zur Zeit t zu dem Momentbild der Ebene zur Zeit s zurück. Das kann nach der Annahme der konstanten Wachstumsgeschwindigkeit einfach dadurch geschehen, daß man jedes Scheibchen vom Rand her um den Betrag $k_2(t-s)$ einschrumpfen läßt. Scheibchen mit kleineren Radien verschwinden dann ganz; von denen mit dem Radius $k_2(t-s)$ bleibt nur der Mittelpunkt — alias der Keim — übrig; von größeren Scheibchen bleiben kleinere mit entsprechenden Radien übrig.

Die dargestellten Verhältnisse sind in Abb. 1 veranschaulicht. Links ist ein natürliches Wachstumsbild gezeichnet, bei dem der eine zur Zeit $t=1$ entstandene Keim in der zur selben Zeit noch unüberdeckten Fläche liegt. Die verminderte Keimbildungsrate zu späteren Zeitpunkten ist durch die verschiedene Anzahl der zu den beiden

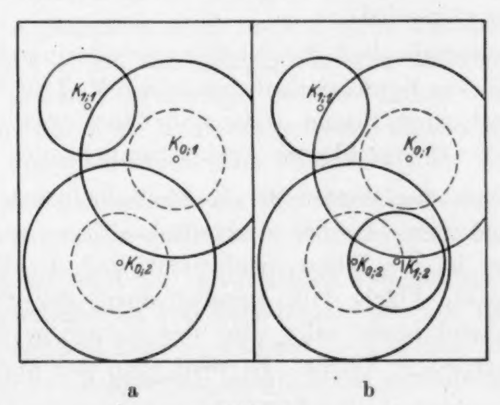


Abb. 1.

Ursprüngliches Bild. Wurfbild.

—— Bild zur Zeit $t=2$. - - - - Bild zur Zeit $t=1$.

Der erste Index bedeutet die Entstehungszeit, der zweite die Nummer eines Keimes dieser Entstehungszeit.

Zeiten $t=0$ und $t=1$ entstandenen Keime gekennzeichnet. Rechts ist ein durch Werfen von Konfettischeibchen entstandenes Bild gezeichnet, das mit dem linken bis auf den einen Kreis $K_{1;2}$ übereinstimmt. Dieser fällt jedoch ganz innerhalb des von $K_{0;2}$ bis zur Zeit $t=2$ ausgewachsenen Kreisscheibchens, trägt also nichts zu der überhaupt überdeckten Fläche bei. Gleichzeitig liegt der Keim $K_{1;2}$ innerhalb des gestrichelt gezeichneten, von $K_{0;2}$ bis zur Zeit $t=1$ ausgewachsenen Kreisscheibchens. Ein Scheibchen des Momentbildes der Zeit t mit dem Radius $k_2(t-s)$ wird also dann und nur dann ganz innerhalb eines größeren Scheibchens liegen, wenn sein Keim im Momentbild der Zeit s innerhalb eines Scheibchens liegt. Man muß also zur Zeit s so viele Keime auf die Einheitsfläche werfen, daß der Bruchteil, der in die noch unzersetzte Fläche fällt, gegeben ist durch den geforderten Ausdruck (11): $dN=k_1N_0(1-x)ds$. Das ist der Fall für:

$$dN_s=k_1N_0ds. \tag{14}$$

Denn von dieser Keimzahl wird der Bruchteil $(1-x)$ in die noch unzersetzte Fläche fallen, was als wirksame Keimzahl den geforderten Ausdruck ergibt.

Der kurze Sinn der Ausführung ist der: Durch das Werfen der Konfettischeibchen auf die Ebene entsteht dann das gewünschte Momentbild, wenn von allen Scheibchensorten die gleiche Anzahl auf die Ebene geworfen wird.

Die Wahrscheinlichkeit des Nichtüberdecktseins eines Punktes der Ebene durch die Konfettischeibchen ist ein Maß für den Bruchteil der nicht überdeckten Fläche. Das muß näher begründet werden, denn es liegen zwei verschiedene Wahrscheinlichkeiten vor:

1. Das durch das Werfen der Konfettischeibchen entstandene Bild wird festgehalten. Auf die so überdeckte Ebene wird ein Punkt geworfen. Hier ist die Wahrscheinlichkeit, daß der Punkt in die noch unüberdeckte Fläche fällt, gegeben durch den Bruch $(1-x)$. Diese Wahrscheinlichkeit wäre also das natürliche Maß für die noch nicht überdeckte Fläche. Es wird aber eine andere gewählt, nämlich:

2. Auf eine Ebene mit einem markierten Punkt werden sehr oft die Konfettischeibchen geworfen. Der Bruchteil der Fälle, in denen der markierte Punkt nicht überdeckt wird, ist die oben erwähnte Wahrscheinlichkeit für das Nichtüberdecktsein eines Punktes durch

die Konfettischeibchen. Diese zweite Wahrscheinlichkeit wird als Maß für die nicht überdeckte Fläche genommen. D. h. aber: Die beiden Wahrscheinlichkeiten werden einander gleichgesetzt. Diese Gleichheit ist zunächst noch fraglich.

Um dies nachzuprüfen, wird die erste Wahrscheinlichkeit etwas verändert. Der Punkt wird nicht mehr nur sehr oft auf das eine festgehaltene Wurfbild geworfen, sondern wahllos auf alle möglichen Wurfbilder. Dann erhält man nicht mehr ein bestimmtes mittleres $(1-x)$, sondern das durchschnittliche mittlere $(1-x)$. Alle einzelnen Figuren der relativen Lage des Punktes gegen irgendeines der Momentanbilder stellen unter sich gleichberechtigte Möglichkeiten dar. Die relative Häufigkeit der Fälle, in denen der Punkt in einem Scheibchen liegt, unter allen möglichen Fällen überhaupt stellt dann beide gesuchte Wahrscheinlichkeiten dar. Denn für beide Wahrscheinlichkeiten ist die Mannigfaltigkeit der möglichen Fälle und ebenso die Mannigfaltigkeit der günstigen Fälle dieselbe. Hierzu muß bemerkt werden: Da es sich sowohl bei den möglichen wie bei den günstigen Fällen um unendliche Mannigfaltigkeiten handelt, darf dieses Argument nicht im Sinne der apriorischen Wahrscheinlichkeitsdefinition aufgefaßt werden. Als Argument für die Gleichheit zweier Wahrscheinlichkeiten wird man es unter der Voraussetzung wahlloser Ziehung der Einzelmöglichkeiten gelten lassen.

Dieses so gesicherte Maß für die nicht überdeckte Fläche ist natürlich vollkommen unabhängig von der Mehrfachüberdeckung. Denn das x in den Überlegungen bedeutet immer nur den Bruchteil der überhaupt durch die Konfettischeibchen überdeckten Fläche ganz unabhängig von einer eventuellen Vielfachheit der Überdeckung.

Die Wahrscheinlichkeit des Nichtüberdecktseins eines Punktes der Ebene wird nun in mehreren Schritten berechnet.

1. Zunächst wird ein vereinfachter Fall betrachtet: Es werden nur Konfettischeibchen von dem immer gleichen Radius r auf die Ebene geworfen und zwar so, daß auf die Einheitsfläche im Mittel k_r Mittelpunkte von Scheibchen fallen. Diese vereinfachte, aber grundlegende Wahrscheinlichkeit des Nichtüberdecktseins eines Punktes der Ebene durch diese Scheibchen wird nun berechnet.

a) Auf eine in p gleiche Teilflächen zerlegte Fläche mögen n-Punkte fallen. Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß auf eine herausgegriffene Teilfläche genau m-Punkte entfallen? Die

Fragestellung kommt auf dieselben Voraussetzungen hinaus wie diejenigen, die zur NEWTONschen Formel führen. Darnach wird:

$$w_{p,n,m} = \binom{n}{m}\left(\frac{1}{p}\right)^m\left(1-\frac{1}{p}\right)^{n-m} = \binom{n}{m}\frac{(p-1)^{n-m}}{p^n}\ ^{1)}. \qquad (14)$$

b) Man könnte erwarten, daß diese Wahrscheinlichkeit nahezu unverändert bleibt, wenn die ursprüngliche Fläche ver-k-facht wird, wenn diese größere Fläche in $k \cdot p$ gleiche Teilflächen unterteilt wird, und wenn schließlich auf die gesamte, nun k-mal so große Fläche auch $k \cdot n$-Keime geworfen werden. Die Beziehungen zwischen Flächengröße, Teilflächenzahl und Punktzahl auf die gesamte Fläche sind in Abb. 2 mit dem erläuternden Text noch einmal veranschaulicht.

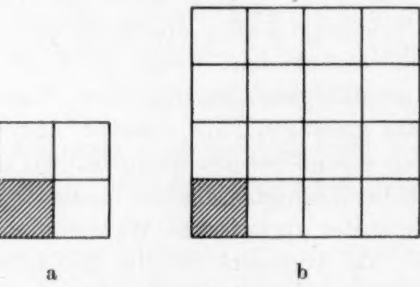


Abb. 2.

Links ist eine kleine, in nur vier Teilflächen unterteilte Fläche gezeichnet, rechts eine viermal so große, in 16 gleich große, aber nicht notwendig kongruente Teilflächen unterteilte Fläche. Wirft man auf die linke Fläche vier Punkte, so muß man zur Erhaltung der Punktdichte auf die rechte Fläche 16 Punkte werfen. Das k ist in diesem Falle gleich 4.

Die oben gehegte Erwartung trifft in Wirklichkeit nicht genau zu. Dagegen bestätigt sich die andere Erwartung, daß für große k diese Wahrscheinlichkeit einem Grenzwert zustrebt. Die Existenz dieses Grenzwertes wird durch die POISSONsche Näherungsformel gewährleistet[2]).

Darnach wird:

$$w = \frac{1}{m!}\left(\frac{n}{p}\right)^m e^{-n/p}. \qquad (16)$$

Der Ausdruck n/p stellt die mittlere Punktzahl auf einer Teilfläche dar. Bedenkt man den Tatbestand, daß bei der Vergrößerung der Fläche und der gleichzeitigen Vermehrung der Teilflächenzahl die

[1]) E. KAMKE, Einführung in die Wahrscheinlichkeitstheorie. 1. Aufl. Leipzig 1932. S. 52ff. [2]) KAMKE, loc. cit., S. 129ff.

Größe der Teilfläche selbst unverändert bleibt, so kann man beispielshalber als Größe der Teilfläche die Einheitsfläche wählen. Dann kann die obige Formel so ausgesprochen werden: Regnet es auf die Ebene Punkte derart, daß die Punktdichte den Wert n/p hat, so ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß auf die Einheitsfläche genau m-Keime fallen, durch die Gleichung (16) gegeben.

c) An Stelle von Punkten möge es nun Kreisscheibchen gleicher Größe $r^2\pi$ auf die Ebene regnen. Es wird nur nach der Wahrscheinlichkeit des Nichtüberdecktseins eines Punktes der Ebene durch die Scheibchen gefragt. Diese Wahrscheinlichkeit ist gleich derjenigen dafür, daß innerhalb eines Kreises vom Radius r um diesen Punkt kein Mittelpunkt eines Scheibchens liegt; denn dann und nur dann ist dieser Punkt nicht überdeckt. Entfallen auf die Einheitsfläche im Mittel k Mittelpunkte von Scheibchen, so fallen auf Flächen der Größe $r^2\pi$ im Mittel $kr^2\pi$ solche Mittelpunkte. Die gesuchte Wahrscheinlichkeit wird also:

$$w = \frac{1}{0!}(kr^2\pi)^0 e^{-kr^2\pi} = e^{-kr^2\pi}. \tag{17}$$

2. Es möge nun n-Scheibchensorten verschiedener Radien geben. Im Mittel sollen von jeder Scheibchensorte auf die Einheitsfläche immer k Mittelpunkte fallen. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Punkt der Ebene überhaupt nicht überdeckt ist, d. h., daß er gleichzeitig weder von einem Scheibchen der ersten Sorte, noch von einem Scheibchen der zweiten Sorte, noch überhaupt überdeckt ist, ist dann gleich dem Produkt der einzelnen Wahrscheinlichkeiten des Nichtüberdecktseins. Es gilt also:

$$w = e^{-k\sum_{1}^{n} r_\nu^2 \pi}. \tag{18}$$

3. Es werden schließlich Scheibchen mit den Radien $k_2(t-s)$ zugelassen, wobei s von 0 bis t geht. Die Flächendichte der Mittelpunkte jeder Scheibchensorte soll immer den gleichen Wert $k_1 N_0 ds$ haben. Die gesuchte Wahrscheinlichkeit erhält dann den Wert:

$$w = e^{-k_1 N_0 k_2^2 \pi \int_0^t (t-s)^2 ds} = e^{-1/3 k_1 N_0 k_2^2 \pi t^3}. \tag{19}$$

Wie die Gleichung (18) zeigt, ist die Existenz der Wahrscheinlichkeit des Nichtüberdecktseins für das Werfen mit Konfettischeibchen nicht an die Annahme der konstanten Wachstumsgeschwindigkeit gebunden. Man kann ganz allgemein formulieren: Es gebe unendlich viele Scheibchensorten mit den Radien $r(s)$. Dabei sei s irgendein Parameter. Die Anzahl der Scheibchen von jeder Sorte sei $c \cdot ds$.

Dann ist die Wahrscheinlichkeit des Nichtüberdecktseins eines Punktes der Ebene gegeben durch:

$$w = e^{-c\pi \int_{s_1}^{s_2} r(s)^2 ds}. \tag{19a}$$

Die in Gleichung (19) gegebene Wahrscheinlichkeit war das Maß für den Bruchteil der nicht überdeckten Fläche. Man kann also schreiben:

$$x = 1 - e^{-1/_3 k_1 N_0 k_2^2 \pi t^3}. \tag{20}$$

In Formel (20) ist nun für die Ebene eine Flächenumsatzformel auf Grund der Annahmen eines allmählichen Keimbildungsgesetzes und der konstanten Wachstumsgeschwindigkeit gefunden.

Für manche Fälle, wie z. B. für die Entglasung, wird man die Keimbildung nicht auf die Oberfläche des Körpers beschränken, sondern man wird sie für den gesamten Raum zulassen. Für diesen Fall läßt sich in vollkommen analoger Weise ein relativer Raumumsatz berechnen. Es wird bei der gleichen Bedeutung der Konstanten in leicht ersichtlicher Weise:

$$x = 1 - e^{-(\pi/3) k_1 k_2^3 N_0 t^4}. \tag{21}$$

Aus Formel (20) läßt sich leicht eine Näherungsformel für die Induktionsperiode einer nur auf der Oberfläche stattfindenden Reaktion herleiten. Hierzu ist es nur notwendig, die e-Funktion in die MACLAURINsche Reihe zu entwickeln und diese bereits nach dem zweiten Gliede abzubrechen. Bei genügend kleinem t läßt sich der relative Fehler durch das LAGRANGEsche Restglied abschätzen und als sehr gering vernachlässigen. Es kommt:

$$x \approx {}^1/_3 k_1 N_0 k_2^2 \pi t^3. \tag{22}$$

Die beiden Formeln (20) und (22) könnten unter Umständen als Näherungsformeln bei der Darstellung des zeitlichen Verlaufes von Korrosionsvorgängen Verwendung finden. Tatsächlich gibt EVANS[1]) eine sehr ähnliche Gleichung zur Deutung der Rostversuche von MEARS an, bei denen die Rostbildung unter einer Anzahl von KCl-haltigen Wassertropfen auf einer Stahloberfläche bestimmt wurde. Als Stellen, an denen sich Keime bilden können, werden verschieden weite Poren in dem unsichtbaren Oxydfilm auf der Metalloberfläche angesehen. Ist dann Q_P die Verteilungsdichte der Poren, die groß genug sind, um bei allen Sauerstoffdrucken bis zum Wert P Korrosion auszulösen und ist A die Basisfläche der Tropfen, so ist die Wahr-

1) U. R. EVANS, Korrosion, Passivität und Oberflächenschutz von Metallen. Deutsche Ausgabe von PIETSCH. Berlin 1939. S. 360.

scheinlichkeit, daß unter einem Tropfen Korrosion eintritt, nach der POISSONschen Formel gegeben durch:

$$w = 1 - e^{-Q_P \cdot A}.$$

Diese Zahl gibt dann gleichzeitig den Bruchteil derjenigen Tropfen an, unter denen Korrosion eingetreten ist.

Zusammenfassung und Schluß.

An mehreren Stellen der in der Einleitung genannten Arbeiten von BRADLEY, COLVIN und HUME zeigte sich die Notwendigkeit einer Ableitung von Zeitumsatzformeln heterogener Reaktionen ohne alle vereinfachenden Annahmen lediglich auf Grund der beiden Annahmen einer immer gleichen Keimbildungsrate für gleiche Zeiten und gleiche Größen unversehrter Oberfläche der reagierenden Substanz und einer konstanten Wachstumsgeschwindigkeit. Diese Ableitung ist für reine Flächenreaktionen im vorstehenden gegeben. In einer späteren Arbeit sollen mit Hilfe der entwickelten mathematischen Methode Zeitumsatzformeln für Kristallpulver hergeleitet werden.

Herrn Professor Dr. K. FISCHBECK danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit, für das große Interesse, das er der Arbeit entgegenbrachte und für wertvolle Ratschläge. Ebenso möchte ich an dieser Stelle Herrn Professor Dr. U. WEGNER für die Durchsicht der Arbeit und für wertvolle Ratschläge danken.

Heidelberg, Institut für Physikalische Chemie der Universität.

Bücherschau.

Jahrbuch des Deutschen Chemiewerkers 1940. Berlin: Verlag der Deutschen Arbeitsfront G.m.b.H. 1939. 268 S. Mit vielen Abbildungen im Text. Kart. —.90 RM.

Das Jahrbuch des Deutschen Chemiewerkers 1940 will an den großen Aufgaben, die der deutschen Chemie als Kerntruppe des Vierjahresplanes gestellt sind, mithelfen. Es zielt durch Aufklärung über gesundheitliche Gefahren in der chemischen Industrie auf Erhaltung und durch Aufzeigen neuer Wege zur Steigerung der Leistungsfähigkeit des Chemiewerkers. Auch der chemisch-technische Inhalt des Büchleins ist dem gleichen Gesichtspunkt untergeordnet. Die Darstellung der Eigenschaften von Stoffen, die in der deutschen Rohstoffwirtschaft eine große Rolle spielen, erweitert das fachliche Wissen des Chemiewerkers auf diesem wichtigen Gebiet. Die Beschreibung der praktischen Verwendung dieser Stoffe fördert das Verständnis für die Anstrengungen, die Deutschland im Vierjahresplan unternommen hat und noch unternimmt. *H. Hoyer.*

G. W. Scott Blair, Einführung in die technische Fließkunde. Deutsche Ausgabe von H. Kauffmann (Leipzig). Dresden und Leipzig: Theodor Steinkopff 1940. VIII, 132 S. 20 Abb. im Text. Brosch. 8.— RM., Lwd. 9.— RM.

Die vorliegende Schrift behandelt die Vorgänge, welche mit dem Fließen, d. h. mit der bleibenden Formänderung flüssiger, halbfester oder sogar fester Stoffe zusammenhängen. Wie der Titel des Buches schon aussagt, ist der Standpunkt, von dem aus die Brauchbarkeit verschiedener Verfahren, Formeln oder Theorien beurteilt wird, der Standpunkt des Praktikers.

Die Vielseitigkeit der Anwendungen, welche sich ergeben und welche ihrem Wesen nach erklärt und möglichst quantitativ beschrieben werden sollen, kann man aus der nachstehenden Sammlung entnehmen. Es werden beispielsweise behandelt die Änderung der Viscosität mit Druck und Temperatur, das „Fließen von Zahnpasten, Farben, Böden, keramischen Massen, von Bohrschlamm, Talkumsuspensionen, Stärke, Nitrocellulose, Honig, Kohle, Amalgamen, Fetten, Butter, Milch, Sahne, Blut, Seifen, Bitumina, Gummi, Seide, Wolle, Haar, Käse, Straßenunterbauungen, Mehlteig, Eiweiß, Gesteinen, Schlacken, Zahnabdruckmassen“ usw.

Entsprechend der Einstellung auf die Praxis werden in den wichtigsten Abschnitten die Meßmethoden kurz beschrieben. Der Verfasser versucht überdies, das jeweils Wesentliche für den Techniker verständlich zu machen und es in brauchbaren Formeln festzuhalten.

Theoretische Voraussetzungen werden praktisch genommen nicht gemacht; es handelt sich vielmehr um eine wirkliche Einführung. So bringt das erste Kapitel eine elementare Ableitung des für ideale Flüssigkeiten gültigen Poiseuilleschen Gesetzes, während in den späteren Kapiteln mehr die Gesichtspunkte und Ergebnisse auseinandergesetzt werden. Auf die ausführlicheren Darstellungen wird dabei tets nachdrücklich hingewiesen.

Die Darstellung selbst ist meistens, aber nicht ganz ausnahmslos, gut verständlich. Auf S. 18 wird z. B. ohne besondere weitere Erläuterung mitgeteilt: „Die Schlüsse, zu denen er kommt, sind in der Hauptsache die folgenden: Für verschiedene Verbindungen mit gleicher *C*-Atomzahl bei verschiedenen Temperaturen ist das Verhältnis Viscosität/Molekulargewicht konstant.“ Ich muß gestehen, daß ich nur mit einiger Anstrengung das, was hier gesagt werden sollte, erfaßt habe.

Inhaltlich sehe ich einen gewissen Mangel darin, daß der Einfluß der Teilchenform auf die Viscosität von Suspensionen nicht berührt wird.

Ferner sei noch festgestellt, daß Herr Scott Blair die kinetische Theorie der Kautschukelastizität ausschließlich und nachdrücklich Herrn Mark zuschreibt, weil dieser eine Zusammenfassung eigener und fremder Beiträge in einer englischen Zeitschrift veröffentlicht hat; ich bin nicht der Ansicht, daß eine solche Zuordnung berechtigt sei.

Ein Teil solcher Einwände kann natürlich auf die Kürze des Buches, welches ja nur 132 Seiten umfaßt, zurückgeführt werden.

Nach all dem Gesagten dürfte das Buch für den Praktiker, welcher sich die Grundlagen des Erscheinungsgebietes aneignen will, eine sehr wertvolle Einführung sein. Dem Buch darf deshalb in dem Kreise, für den es geschrieben ist, eine weite Verbreitung gewünscht werden. *W. Kuhn.*

Neue Bücher.

Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. Ergänzungswerk zur 8. Aufl. Herausgegeben von J. D'Ans. 3. Teil: Untersuchungsmethoden zur organisch-chemischen Technologie. XXII, 972 Seiten mit 198 Abbildungen im Text. Mit einem Gesamtverzeichnis für das Haupt- und Ergänzungswerk. (Berlin: Julius Springer 1940.)

Cornelius, H.: Kupfer im technischen Eisen. Reine und angewandte Metallkunde in Einzeldarstellungen. Herausgegeben von W. Köster. Band 4. V, 225 Seiten mit 165 Abbildungen. (Berlin: Julius Springer 1940.) Geh. 27.— RM., geb. 28.50 RM.

Die Methoden der Fermentforschung. Unter Mitarbeit von Fachgenossen herausgegeben von E. Bamann und K. Myrbäck. Lieferung 1. IX, 172 Seiten mit 2 Abbildungen. (Leipzig: Georg Thieme Verlag 1940.) Geh. 18.— RM.

Dörrie, H.: Grundriß der Physik, mit besonderer Berücksichtigung der Anwendungen. XII, 836 Seiten. (Breslau: Ferdinand Hirt 1940.). Geh. 18.— RM., geb. 20.— RM.

Holleman, A. F.: Lehrbuch der organischen Chemie. 21. umgearb. u. vermehrte Aufl. von Fr. Richter. XII, 549 Seiten mit 97 Figuren. (Berlin: Walter de Gruyter u. Co. 1940.) Geb. 18.— RM.

Jahrbuch der AEG-Forschung. Herausgegeben von W. Petersen und C. Ramsauer. Sechster Band, dritte Lieferung. November 1939. Siebenter Band, erste Lieferung. März 1940. (Berlin: Julius Springer.)

Jander, G. und Spandau, H.: Kurzes Lehrbuch der anorganischen Chemie. X, 436 Seiten mit 106 Abbildungen. (Berlin: Julius Springer 1940.) Geh. 6.60 RM., geb. 7.50 RM.

KIRSCHBAUM, E.: Destillier- und Rektifiziertechnik. IX, 282 Seiten mit 227 Abbildungen im Text und 5 Tafeln. (Berlin: Julius Springer 1940.) Geh. 33.— RM., geb. 34.80 RM.

KÜSTER, F. W.: Logarithmische Rechentafeln. Laboratoriums-Taschenbuch für Chemiker, Pharmazeuten, Mediziner und Physiker. Neu bearbeitet von A. THIEL. 46.—50. verb. und verm. Aufl. 999 Seiten. (Berlin: Walter de Gruyter u. Co. 1940.) Geb. 7.80 RM.

LUNDE, G.: Vitamine in frischen und konservierten Nahrungsmitteln. VIII, 272 Seiten mit 38 Abbildungen. (Berlin: Julius Springer 1940.) Geh. 18.60 RM., geb. 20.40 RM.

SARTORI, M.: Die Chemie der Kampfstoffe. Aus dem Italienischen von H. KLUMB. VIII, 377 Seiten. (Braunschweig: Friedr. Vieweg u. Sohn 1940.) Geh. 22.— RM., geb. 23.60 RM.

SPÄTH, W.: Physik und Technik der Härte und Weiche. VIII, 250 Seiten mit 214 Textabbildungen. (Berlin: Julius Springer 1940.) Geh. 18.— RM., geb. 19.50 RM.

STRAUMANIS, M. und IEVIŅŠ, A.: Die Präzisionsbestimmung von Gitterkonstanten nach der asymmetrischen Methode. 106 Seiten mit 36 Abbildungen im Text. (Berlin: Julius Springer 1940.) Geh. 9.60 RM.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für physikalische Chemie.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler, Kom.-Ges., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.